

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-088817

(43)Date of publication of application : 25.03.2003

(51)Int.Cl.

B08B 3/08
G02F 1/13
G02F 1/1333
H01L 21/304

(21)Application number : 2002-145977

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 21.05.2002

(72)Inventor : MORINAGA HITOSHI
MOCHIZUKI HIDEAKI

(30)Priority

Priority number : 2001151960 Priority date : 22.05.2001 Priority country : JP

(54) METHOD FOR CLEANING SURFACE OF SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for highly efficiently cleaning a substrate, by which both of a particle-shaped contaminant and a metallic contaminant can be removed in a short time while extremely reducing the occurrence of such a problem that the removed contaminants are stuck to the substrate again and the processed dimensions of the substrate are deformed by etching.

SOLUTION: This method comprises at least two following steps (1) and (2). The second cleaning step (2) is carried out after the first cleaning step (1). In the first cleaning step (1), the surface of the substrate is cleaned by using a complex forming agent-containing alkaline detergent. In the second cleaning step (2) the substrate is cleaned by using another detergent having 0.03-3 wt.% hydrofluoric acid content C for ≤ 45 seconds cleaning time t while satisfying the inequality: $0.25 \leq tC1.29 \leq 5$.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A substrate face cleaning method which performs a process (2) after performing a process (1) including the following processes (1) and processes (2) at least.

A washing process which washes a substrate face with a process (1) complexing-agent content alkaline detergent.

A washing process where whose washing time t of a substrate by this detergent (second) is 45 or less seconds, and C and t have a relation of $0.25 \leq tC^{1.29} \leq 5$ using a detergent whose process (2) fluoric-acid content C (% of the weight) is 0.03 to 3 % of the weight.

[Claim 2]The substrate face cleaning method according to claim 1, wherein a complexing agent is a compound which has nitrogen, a carboxyl group, and/or a phosphonic acid group which are donor atoms.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]In the process of manufacturing a semiconductor device, a display device, etc., this invention is a cleaning method for washing the substrate face for devices. Both the metal which is a contaminant on a substrate, and particles (particle) are removed in detail for a short time, and it consists in the cleaning method of the substrate face which defecates a substrate face highly.

[0002]

[Description of the Prior Art]In the manufacturing process of semiconductor devices, such as a microprocessor, a memory, and CCD, and flat panel display devices, such as TFT liquid crystal. Pattern formation and thin film forming are performed to substrate faces, such as silicon (Si), silicon oxide (SiO₂), and glass, with the submicron size. And when manufacturing these, it is a very important technical problem to reduce contamination [minute amount / substrate face / this] in each process of manufacture.

[0003]Also in contamination, since especially metallic contamination and particle contamination reduce the electrical property and yield of a device, after reducing this as much as possible within the process which contamination generated, it is necessary to move a substrate to the following process. Generally washing a substrate face with a detergent is carried out to removal of contamination. In device fabrication in recent years The superiors for the substrate treatment number of sheets per unit time, Much more productive-efficiency-ization is demanded and a cleaning method excellent in the removal nature of the both sides of the metallic contamination of a substrate face and particle contamination which defecates a substrate face highly promptly is desired in manufacture of the substrate which has a device which is in minuteness making and a high integration tendency increasingly.

[0004]Generally, it is known that washing by an alkaline solution is effective in removal of particle contamination. the Si substrate for semiconductor devices, and a SiO₂ board -- being certain -- it is and alkaline aqueous solutions, such as an aqueous ammonia solution, a potassium hydroxide solution, tetramethylammonium hydroxide solution, are used for the surface washing of the glass substrate for display devices. Washing (it is called "SC-1 washing" or "APM washing") by the detergent (it is called "SC-1 detergent" or an "APM detergent") which consists of ammonia, hydrogen peroxide, and water is also used widely.

[0005]On the other hand, it is known that washing by aqueous acids is effective in removal of metallic contamination. The Si substrate for semiconductor devices, the SiO₂ board, and a certain thing that was and diluted acid, such as chloride, nitric acid, sulfuric acid, and fluoric acid, with water for washing on the surface of a glass substrate for display devices are used as a detergent. Washing (it is called "SC-2 washing" or "HPM washing") by the detergent (it is called "SC-2 detergent" or a "HPM detergent") which consists of chloride, hydrogen peroxide, and water is also used widely.

[0006]In order to remove the both sides of the particle contamination and metallic contamination of a substrate face, washing by two or more steps is made combining these washing. As a

contamination cleaning method of the substrate face for semiconductor devices, Particle contamination is removed by SC-1 washing and what is called RCA washing (Kern and Puotinen: RCA Review, pp.187-206, June (1970), etc.) that removes metallic contamination by SC-2 washing continuously is used widely. In order to remove the metallic contamination which carried out the chemical bond to Si of a substrate face, or SiO_2 firmly, or the minute amount metallic contamination incorporated into the inside of a substrate surface, It is effective that fluoric acid content etches the surface of a substrate with the rare-fluoric-acid solution (it may only be hereafter called "rare fluoric acid".) which is about 0.25 to 1 % of the weight. Since especially aluminum (aluminum) and copper (Cu) react to Si of a substrate face, or SiO_2 , and it is easy to make a firm chemical bond and it easy to be incorporated also near the surface of a substrate, The method of etching a substrate surface for defecating a substrate face, and removing these, . The most effective thing is Toshiaki Kon et al. (Morinaga et al., The Electrochemical Society Proceeding Series PV99-36, pp.585-592, Pennington, NJ (2000) etc.). Therefore, the high clean surface can be acquired by performing washing by rare fluoric acid between SC-1 washing and SC-2 washing after SC-1 washing or SC-2 washing, and washing a total of three step stages. Since the washing process per step generally takes 1 to 15 minutes to the cleaning method which consists of these two steps or three steps, it is total and requires tens of minutes.

[0007] There are two kinds of typical things as a device which washes the substrate face for devices. One side is a batch type washing station which dips and washes two or more substrates accommodated in the cassette in the cleaning tank which usually collected the detergent. Another side is a single-wafer-processing washing station which covers a detergent over a substrate face, equipping an electrode holder with one substrate and usually rotating a substrate (if there is a substrate by the shape of a disk, it will rotate to a circumferencial direction). Its device is large while a batch type washing station has much substrate treatment number of sheets per unit time, It has problems, like generating of the contamination reattachment (cross contamination) between what is called substrates that the contamination desorbed from the device formation surface of a substrate or its rear face carries out the reattachment to another device formation surface, and a lot of [to accept one sheet and wash] detergents are needed.

[0008] On the other hand, a single-wafer-processing washing station has a small device, and while there is no cross contamination, in order to wash one sheet at a time, there is a problem that there is little substrate treatment number of sheets per unit time.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the cleaning method of the conventional substrate face, as point ** was carried out, the substrate face was highly defecated with the cleaning method of SC-1 washing, SC-2 washing, or the plurality that includes rare-fluoric-acid washing etc. further which carries out a step owner. Therefore, there was a problem said that washing time is long and productive efficiency is bad. In the single-wafer-processing washing station which washes especially one substrate at a time, since there was little substrate treatment number of sheets per unit time per device, many washing stations were needed, and there was a problem referred to as disadvantageous by a cost aspect.

[0010] While usually carrying out washing processing for about 1 to 5 minutes in rare-fluoric-acid washing using about 0.5% of the weight of fluoric acid solution, Problems various in recent years — in order to etch substrate faces (SiO_2 film etc.) more than 10 Å (Å), the working dimension accuracy of the device of a substrate face will be out of order — are actualizing. Taking this problem to the minuteness making of a device and thin film-ization of gate oxide, and actualizing to urgency from now on is expected. There is also a problem of particle adhering to the hydrophobic Si surface which became nakedness by etching, and polluting, or being generated by contamination of the shape of silverfish made when the waterdrop which remained to (particle adhering to a canal side easily generally) and also a canal side dries, and what is called watermark.

[0011]. In order to control etching of such SiO_2 , washing time reduced fluoric acid concentration extremely but as usual. For example, the cleaning method that the very thin fluoric acid solution

which added fluoric acid of the ultralow volume about 10 weight ppm to pure water washes a substrate face is also proposed (JP,3-190130,A etc.). However, in such a cleaning method, since fluoric acid concentration is very low, it is [about 5 minutes of washing by this fluoric acid solution] needed, and productive efficiency is still low. In addition, in applying this method to a sheet washing station, since a lot of detergents are needed, a lot of acid waste arises, and this disposal poses a problem.

[0012]

[Means for Solving the Problem]It is made in order that this invention may solve a problem which was mentioned above, and in a manufacturing process of a semiconductor device, a display device, etc., it is ** short time to a substrate for devices, ** Aim at providing an efficient substrate washing method which removed both particle contamination and metallic contamination and reduced extremely ** contamination reattachment, working dimension change by etching, etc.

[0013]In order that this invention persons may solve an above-mentioned technical problem, as a result of inquiring wholeheartedly, first in the first place, More than specific concentration found out an unexpected fact referred to as that a metallic contamination removing effect it is higher to specifically wash below in specific time using 0.03% of the weight or more of fluoric acid solution is acquired rather than having washed for a long time using very thin fluoric acid solution which carried out point **. In washing by fluoric acid solution, when fluoric acid concentration (% of the weight) and washing time (second) were expressed with a specific relation, it found out that it might be compatible in removal of sufficient metallic contamination, and problem solving, such as working dimension change by etching (it mentioned above).

[0014]A process (1) of washing a substrate face with an alkaline detergent containing a complexing agent as a result of repeating examination furthermore, When washing a substrate face below in specific time using a detergent of fluoric acid content beyond a washing process by fluoric acid solution which carried out point **, i.e., specific concentration, By combining a process (2) where fluoric acid concentration and washing time in a detergent have a specific relation in this order, extremely for a short time, Both particle contamination and metallic contamination of a substrate face could be removed, it found out doing so an outstanding effect that there are almost no problems, such as a watermark and working dimension change by particle reattachment and etching, and this invention was completed.

[0015]That is, at least, including the following processes (1) and processes (2), a gist of this invention consists in a substrate face cleaning method which performs a process (2), after performing a process (1).

A washing process which washes a substrate face with a process (1) complexing-agent content alkaline detergent.

A washing process where whose washing time t of a substrate by this detergent (second) is 45 or less seconds, and C and t have a relation of $0.25 \leq tC^{1.29} \leq 5$ using a detergent whose process (2) fluoric-acid content C (% of the weight) is 0.03 to 3 % of the weight.

[0016]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, this invention is explained in detail.

(A) The alkaline detergent used at the process (1) of alkaline detergent (A-1) alkalinity ingredient this invention is an alkaline aqueous solution containing an alkaline ingredient in which a pH value exceeds 7. Although the alkaline ingredient in particular of a solution is not limited, ammonium hydroxide (aqueous ammonia solution) and organic alkali are mentioned as a typical thing. As organic alkali, amines, such as quaternary ammonium hydroxide, amine, and amino alcohol, are mentioned. As quaternary ammonium hydroxide, what has the alkyl group and/or hydroxyalkyl group of the carbon numbers 1-4 is preferred. As an alkyl group, the alkyl group of the carbon numbers 1-10, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl group, is mentioned, As a hydroxyalkyl group, the hydroxyalkyl group of the carbon numbers 1-10, such as hydroxymethyl, hydroxyethyl, hydroxypropyl, and hydroxybutyl, is mentioned.

[0017]As such quaternary ammonium hydroxide, specifically, Tetramethylammonium hydroxide (TMAH), tetraethylammoniumhydroxide, trimethyl (hydroxyethyl) ammonium hydroxide (common

name: Kolin), triethyl (hydroxyethyl) ammonium hydroxide, etc. are mentioned. Ethylenediamine, monoethanolamine, trimethano RUAMIN, etc. are mentioned as other amines.

[0018] Alkaline salts, such as hydroxide of alkaline metals, such as sodium hydroxide, a potassium hydrate, and calcium hydroxide, or alkaline-earth metals, sodium bicarbonate, and ammonium acid carbonate, etc. are used. That there are few cleaning effects and metal remains also in an alkaline above-mentioned ingredient, economical efficiency, From the reasons of the stability of a detergent, etc., as an alkaline ingredient, ammonium hydroxide, tetramethylammonium hydroxide (TMAH), trimethyl (hydroxyethyl) ammonium hydroxide (common name: Kolin), etc. are preferred, and especially ammonium hydroxide is preferred. These alkaline ingredients may use independence or two sorts or more at an arbitrary rate. Although what is necessary is just to choose the concentration of the alkaline ingredient in a detergent suitably, especially generally 0.002 to 1 % of the weight is preferred also in 0.001 to 5 % of the weight. the decontamination effect which is the purpose of this invention when the concentration of an alkaline ingredient is too low is acquired -- in addition . Conversely, even if concentration is too high, since the danger that being economically disadvantageous not only but a substrate face will be damaged by etching since the high effect corresponding to high concentration is not expectable increases, it is not desirable.

[0019] In the complexing agent content alkaline detergent used for this invention, Metal remains from the reasons of few things, economical efficiency, the stability of a detergent, etc. especially. Ammonium hydroxide, tetramethylammonium hydroxide (TMAH), trimethyl (hydroxyethyl) ammonium hydroxide (common name: Kolin), etc. are preferred, and especially ammonium hydroxide is preferred.

[0020] (A-2) since the alkaline detergent used for complexing agent this invention contained the complexing agent, the metallic contamination of the substrate face was reduced further -- since the high clean surface is acquired extremely, it is desirable. The complexing agent used for this invention can use publicly known arbitrary things conventionally. What what is necessary is to judge synthetically and just to choose from a cleanliness level, complexing agent cost, chemical stability, etc. which are required of the contamination level of a substrate face, a metaled kind, and a substrate face in selection of a complexing agent, and is shown below is mentioned.

(1) the compound which has nitrogen, carboxyl group, and/or phosphonic acid group which are donor atoms -- for example, Amino acid, such as a glycine; Iminodiacetic acid, nitrilotriacetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid [EDTA], Transformer 1,2-diaminocyclohexane 4 acetic acid [CyDTA], Nitrogen-containing carboxylic acid, such as diethylenetriamine pentaacetic acid [DTPA] and triethylenetetramine 6 acetic acid [TTHA]; Ethylenediamine tetrakis (methylene phosphonic acid) [EDTPO], Nitrogen-containing phosphonic acid, such as nitrilotris (methylene phosphonic acid) [NTPO] and propylenediamine tetra (methylene phosphonic acid) [PDTMP], is mentioned.

(2) Phenols, such as a compound, for example, catechol, which has the OH radical and/or two O⁻ groups or more which were coupled directly with the carbon atom which has aromatic hydrocarbon rings and constitutes this ring, resorcinol, and tiron, the derivative of those, etc. are mentioned.

(3) Compound (3-1) ethylenediamine JIORUTO hydroxyphenyl acetic acid [EDDHA] having the structure of the above (1) and (2), and its derivative, for example, an ethylenediamine JIORUTO hydroxyphenyl acetic acid [EDDHA] ethylenediamine N,N'-screw [(2-hydroxy-5-methylphenyl) Acetic acid] [EDDHMA] -- an ethylene diamine N,N'-screw [(2-hydroxy-5-KURORU phenyl) Acetic acid] [EDDHCA] -- an ethylene diamine N,N'-screw [(2-hydroxy-5-sulfophenyl) Acetic acid] Aromatic nitrogen-containing carboxylic acid, such as [EDDHSA]; ethylene diamine N,N'-screw [(2-hydroxy-5-methylphenyl) Phosphonic acid] Ethylene diamine N,N'-screw [(2-hydroxy-5-phospho phenyl) Phosphonic acid] Which aromatic nitrogen-containing phosphonic acid is mentioned.

(3-2) N,N' to N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)ethylene diamine 2 acetic acid [HBED], and its derivative -- for example, N,N' to N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)ethylene diamine 2 acetic acid [HBED], N,N' - Bis(2-hydroxy-5-methylbenzyl)ethylene diamine N,N'-2 acetic-acid [HMBED] N,N'-bis(2-

hydroxy-5-KURORU benzyl)ethylene diamine N,N'-2 acetic acid etc. are mentioned.

In addition, amines, such as ethylenediamine, an eight quinolinol, and o-phenanthrolin; (4) Formic acid, Hydrogen halides or those salts, such as carboxylic acid; hydrofluoric acid, such as acetic acid, oxalic acid, and tartaric acid, chloride, a hydrogen bromide, and hydrogen iodide; oxo acid or those salts, such as phosphoric acid and condensed phosphoric acid, etc. are mentioned.

[0021]The thing of the gestalt of acid may be used for these complexing agents, and the thing of the gestalt of salts, such as ammonium salt, may be used for them. Also in the complexing agent mentioned above, from the reasons of a cleaning effect, chemical stability, etc. to

ethylenediaminetetraacetic acid [EDTA]. Nitrogen-containing carboxylic acid, such as diethylenetriamine pentaacetic acid [DTPA]; Nitrilotris (methylene phosphonic acid) [NTPO], Ethylenediamine tetrakis (methylene phosphonic acid) [EDTPO], Propylenediamine tetra.

(Methylene phosphonic acid) nitrogen-containing phosphonic acid [, such as [PDTMP],]; — ethylenediamine JIORUTO hydroxyphenyl acetic acid [EDDHA] and its derivative; — N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)ethylenediamine N,N'-2 acetic acid [HBED] etc. are preferred.

[0022]It is an Ellen diamine JIORUTO hydroxyphenyl acetic acid [EDDHA] ethylene diamine N,N'-screw from a viewpoint of a cleaning effect especially. [(2-hydroxy-5-methylphenyl) Acetic acid] [EDDHMA] — diethylenetriamine pentaacetic acid [DTPA], ethylenediaminetetraacetic acid [EDTA], nitrilotris (methylene phosphonic acid) [NTPO], and propylenediamine tetra (methylene phosphonic acid) [PDTMP] are preferred.

[0023]These complexing agents may use independence or two sorts or more at an arbitrary rate. Although what is necessary is just to choose the concentration of the complexing agent in a detergent arbitrarily with the kind of contaminated metal impurity, quantity, and the cleanliness level required of a substrate face, generally 5 – 1000 weight ppm, especially 10 – 200 weight ppm are usually preferred also in 1 – 10000 weight ppm. If the concentration of a complexing agent is too low, the decontamination or the antisticking effect by a complexing agent will not be acquired. Conversely, even if concentration is too high, since the danger of a complexing agent adhering to being economically disadvantageous not only but a substrate face since the high effect corresponding to high concentration is not expectable, and remaining after a surface treatment increases, it is not desirable.

[0024]In the reagent usually sold, metal impurities, such as 1 – iron (Fe) of about 1000 ppm of numbers, and zinc (Zn), may contain the complexing agent. Therefore, the case where the complexing agent used for this invention serves as a source of metallic contamination can be considered. Although these metal impurities form a stable complex and exist with the complexing agent immediately after preparing a finishing agent, there is a possibility of a complexing agent decomposing while using the finishing agent for a long time, and metal separating, and adhering to a base surface. Therefore, as for the complexing agent used for this invention, it is preferred that metal impurities contained beforehand, such as Fe, aluminum, and Zn, shall be removed, and each content shall be 5 ppm or less, and it is preferred to be referred to especially as 2 ppm or less. What is necessary is for filtration separation etc. to remove an insoluble impurity and just to refine by the method of neutralizing again, depositing the crystal of a complexing agent and isolating preparatively, after dissolving a complexing agent, for example in acidity or an alkaline aqueous solution in order to obtain the such and refined complexing agent.

(A-3) Other additive agents, such as a surface-active agent [0025]Oxidizers, such as hydrogen peroxide, ozone, and oxygen, may be suitably blended with the alkaline detergent used for this invention. In the washing process of the substrate for semiconductor devices, when washing the raise in basic waxes silicon substrate (silicon substrate without oxide film) surface, etching and surface roughness of a substrate can be stopped by combination of an oxidizer. When making the alkaline detergent used for this invention contain hydrogen peroxide, the hydrogen peroxide concentration in all the detergent liquid is usually used 0.001 to 5% of the weight so that it may become 0.01 to 1% of the weight of a density range preferably.

[0026]Since the removal nature of the particle contamination of a substrate face or organic matter contamination improves by containing a surface-active agent further in the alkaline detergent used for this invention, it is desirable. The surface-active agent can use publicly known arbitrary things conventionally. What is necessary is to judge synthetically and just to

choose from a cleanliness level, surface-active agent cost, chemical stability, etc. which are required of the contamination level of a substrate face, particle and the kind of organic matter contamination, and a substrate face in selection of a surface-active agent. As a surface-active agent, although the surface-active agent of an anionic system, a cation system, both sexes, and an Nonion system is mentioned, the surface-active agent of an anionic system, both sexes, and an Nonion system is especially preferred. Especially the surface-active agent of an anionic system is preferred. These surface-active agents may be used independently and may be used, combining suitably two or more sorts of a different kind. The combination of an anionic system surface-active agent and the Nonion system surface-active agent is especially preferred from a point of a contamination cleaning effect.

[0027]As an anionic system surface-active agent, a polyethylene-glycol type, a polyhydric alcohol type, etc. are mentioned as Nonion system surface-active agents, such as an amino acid type and a betaine type, as ampholytic surface active agents, such as a carboxylic type, a sulfonic acid type, a sulfate ester type, and a phosphoric ester type. In an anionic system surface-active agent, a sulfonic acid type (it has a $-\text{SO}_3$ -basis) and a sulfate ester type ($-\text{OSO}_3-$) are preferred. The compound which specifically has a $-\text{SO}_3$ -basis or at least one $-\text{OSO}_3$ -basis is preferred, and these may be used alone or may be used, combining two or more sorts suitably.

[0028]- As a surface-active agent which has an SO_3 -basis, the compound of ** shown below, for example - ** is mentioned.

** As an alkyl-sulfonic-acid system compound alkyl-sulfonic-acid system compound, the compound expressed with a following formula (1) is mentioned.

[0029]

[Formula 1]

RSO_3X -- Formula (1)

(the inside of a formula, and R -- an alkyl group -- the alkyl group of the carbon numbers 8-20 and X show hydrogen, a cation atom, or a cation atom group preferably.)

As alkyl sulfonic acid, for example $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3\text{H}$ and its salt, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SO}_3\text{H}$ and its salt, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3\text{H}$ and its salt, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{SO}_3\text{H}$, and its salt, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{H}$ and its salt, $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{SO}_3\text{H}$, and its salt, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{H}$ and its salt, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3\text{H}$, and its salt, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3\text{H}$ and its salt, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{SO}_3\text{H}$ and its salt, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SO}_3\text{H}$, its salt, etc. are mentioned.

[0030]** As an alkylbenzene-sulfonic-acid system compound alkylbenzene-sulfonic-acid system compound, a compound expressed with a following formula (2) is mentioned.

[0031]

[Formula 2]

$\text{R-ph-SO}_3\text{X}$ -- Formula (2)

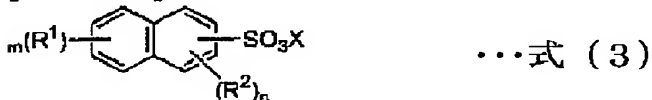
(the inside of a formula, and R -- an alkyl group -- preferably, an alkyl group of the carbon numbers 8-20 and X show hydrogen, a cation atom, or a cation atom group, and ph shows a phenylene group.)

As alkylbenzene sulfonic acid, dodecylbenzenesulfonic acid, its salt, etc. are mentioned, for example.

** As an alkyl naphthalene sulfonic acid system compound alkyl naphthalene sulfonic acid system compound, a compound expressed with a following formula (3) is mentioned.

[0032]

[Formula 3]



[0033]the inside of a formula, R^1 , and R^2 -- respectively -- an alkyl group -- the alkyl group of

the carbon numbers 1-10 and X show hydrogen, a cation atom, or a cation atom group preferably. m and n express the integer of 0-4, respectively. $1 \leq m+n \leq 7$ [however,] -- it is $1 \leq m+n \leq 4$ preferably.

As an alkyl naphthalene sulfonic acid system compound, dimethylnaphthalene sulfonic acid, its salt, etc. are mentioned, for example.

[0034]** As a methyl taurine acid system compound methyl taurine acid system compound, the compound expressed with a following formula (4) is mentioned.

[0035]

[Formula 4]

$RCON(CH_3)CH_2CH_2SO_3X$ -- Formula (4)

a formula -- inside -- R -- a hydrocarbon group -- the hydrocarbon group of the saturation and the unsaturation of C_nH_{2n+1} , C_nH_{2n-1} , C_nH_{2n-3} , or C_nH_{2n-5} and X show hydrogen, a cation atom, or a cation atom group preferably. n -- usually -- 8-20 -- the integer of 13-17 is expressed preferably. when n which is a carbon number of a hydrocarbon group is too small, there is a tendency for the removal ability of stuck particles to decline.

As a methyl taurine acid system compound, for example, $C_{11}H_{23}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3H$ and its salt, $C_{13}H_{27}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3H$ and its salt, $C_{15}H_{31}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3H$ and its salt, $C_{17}H_{35}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3H$ and its salt, $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3H$ and its salt, $C_{17}H_{31}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3H$ and its salt, $C_{17}H_{29}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3H$, its salt, etc. are mentioned.

[0036]** ** expressed with a following formula (5) as an alkyl diphenyl ether disulfon acid system compound alkyl diphenyl ether disulfon acid system compound **** is mentioned.

[0037]

[Formula 5]

$R-ph(SO_3X)-O-ph-SO_3X$ -- Formula (5)

(the inside of a formula, and R -- an alkyl group -- preferably, the alkyl group of the carbon numbers 8-20 and X show hydrogen, a cation atom, or a cation atom group, and ph shows a phenylene group.)

As an alkyl diphenyl ether disulfon acid system compound, nonyldiphenyl ether disulfon acid and its salt, dodecyldiphenyl ether disulfon acid, its salt, etc. are mentioned, for example.

[0038]** As a sulfosuccinic acid diester system compound sulfosuccinic acid diester system compound, the compound shown with a following formula (6) is mentioned.

[0039]

[Formula 6]

$R-O-CO-CH_2-(R-O-CO-)CH-SO_3X$ -- Formula (6)

[0040](the inside of a formula, and R -- hydrogen or an alkyl group -- an alkyl group of the carbon numbers 4-20 and X show hydrogen, a cation atom, or a cation atom group preferably.)

As sulfosuccinic acid diester, di-2-ethylhexyl sulfosuccinic acid and its salt, lauryl sulfosuccinic acid, its salt, etc. are mentioned, for example.

** As an alpha olefin sulfonic acid system compound alpha olefin sulfonic acid system compound, a mixture of a compound expressed with a following formula (7) and a compound expressed with a following formula (8) is mentioned.

[0041]

[Formula 7]

$RCH=CH(CH_2)_mSO_3X$ -- Formula (7)

$RCH_2CH(OH)(CH_2)_nSO_3X$ -- Formula (8)

the inside of a formula, and R -- an alkyl group -- preferably, the alkyl group of the carbon numbers 4-20 and X show hydrogen, a cation atom, or a cation atom group, and m shows the integer of 1-10. n shows the integer of 1-10.

** As a naphthalene sulfonic acid condensate naphthalene sulfonic acid condensate, beta-

naphthalene sulfonic acid formalin condensate, its salt, etc. are mentioned, for example.

[0042]** the fluorochemical surfactants by which hydrogen of an alkyl group of a surface-active agent or a hydrocarbon group shown by the above-mentioned ** -- ** was replaced with fluoride -- in that it excels in the removal nature of particle contamination among surface-active agents of these, Preferably, an alkylbenzene-sulfonic-acid system compound, an alkyl diphenyl ether disulfon acid system compound, and a sulfosuccinic acid diester system compound are used.

[0043]-- As a surface-active agent which has an OSO_3 -basis, a compound of ** shown below -- ** is mentioned.

** As an alkyl-sulfuric-acid ester system compound alkyl-sulfuric-acid ester system compound, a compound expressed with a following formula (9) is mentioned.

[0044]

[Formula 8]

ROSO_3X -- Formula (9)

(the inside of a formula, and R -- an alkyl group -- the alkyl group of the carbon numbers 8-20 and X show hydrogen, a cation atom, or a cation atom group preferably.)

As an alkyl-sulfuric-acid ester system compound, dodecylsulfate ester, its salt, etc. are mentioned, for example.

[0045]** As an alkyl ether sulfate ester system compound alkyl ether sulfate ester system compound, a compound expressed with a following formula (10) is mentioned.

[0046]

[Formula 9]

$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{SO}_3\text{X}$ -- Formula (10)

(the inside of a formula, and R -- an alkyl group -- desirable -- the alkyl group of the carbon numbers 8-20, and X -- hydrogen, a cation atom or a cation atom group, and n -- the number of addition mols of ethyleneoxide -- usually -- 1-10 -- the integer of 2-4 is shown preferably.)

As an alkyl ether sulfate ester system compound, tetra oxyethylene lauryl ethereal sulfate ester, its salt, etc. are mentioned, for example.

[0047]** As an alkylphenyl ethereal sulfate ester system compound alkylphenyl ethereal sulfate ester system compound, the compound and sulfated oil which are expressed with a following formula (11), a sulfuration fatty-acid-ester system compound, and a sulfuration olefinic compound are mentioned.

[0048]

[Formula 10]

$\text{R-ph-O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{SO}_3\text{X}$ -- Formula (11)

the inside of a formula, and R -- an alkyl group -- desirable -- the alkyl group of the carbon numbers 8-20, and X -- hydrogen, a cation atom or a cation atom group, and n -- the number of addition mols of ethyleneoxide -- usually -- 1-10 -- the integer of 2-4 is shown preferably. ph shows a phenylene group.

** The fluorochemical surfactant by which hydrogen of the alkyl group of the surface-active agent shown by the above-mentioned ** -- ** was replaced with fluoride. -- Although the surface-active agent which has an OSO_3 -basis is excellent in particle removal nature, an effect will become low if alkalinity becomes strong. Since it changes also with types, it cannot generally say, but it is at pH 10-12. Particle removal nature with the more expensive surface-active agent which has a $-\text{SO}_3$ -basis is shown.

[0049]In the Nonion system surface-active agent, as a polyethylene-glycol type, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, Polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, a polyoxyethylene polyoxypropylene blockpolymer, polyoxyethylene polyoxy butylene block polymer, etc. are mentioned. As a polyhydric alcohol type, a glycerine fatty acid ester, a sorbitan fatty acid ester, etc. are mentioned. In that excel in decontamination nature among these surface-active agents, and moreover biodegradability is excellent, preferably, Polyoxyethylene alkyl ether, a polyoxyethylene polyoxypropylene blockpolymer, polyoxyethylene polyoxy butylene block polymer, etc. are used.

[0050]Concentration of a surface-active agent in an alkaline detergent used for this invention is usually 0.0003 to 0.1 % of the weight preferably 0.0001 to 0.5% of the weight to a detergent. Load in a case of there being no change in removal performance of particle contamination, even if particle contamination removal performance by a surface-active agent is not enough and concentration is too high conversely, when concentration of a surface-active agent is too low, and foaming becoming remarkable, and becoming unsuitable for a washing process, and carrying out biodegradation processing of the waste fluid may increase.

[0051]A surface-active agent added to an alkaline detergent used for this invention may be *(ed) with a salt or acid, and which gestalt. As a salt, the second or a tertiary-amine salt can be mentioned alkali metal salt, such as sodium and potassium, ammonium salt, and for a start. In washing of a substrate face in a semiconductor device or a display device manufacturing process, When it takes into consideration that metallic contamination has an adverse effect on transistor performance, gestalten, such as a gestalt of acid which does not contain metal salt in a surface-active agent to be used or ammonium salt, a monoethanolamine salt, and a triethanolamine salt, are preferred.

[0052]In an alkaline detergent used for this invention, other ingredients may be contained further. as other ingredients -- an organic sulfur content compound (2-mercapto thiazoline.) 2 mercaptoimidazoline, 2-mercaptoethanol, thioglycerol, etc., an organic nitrogen content compound (benzotriazol and 3-aminotriazole.) $N(R)_3$ (R is an alkyl group of the carbon numbers 1-4), $N(ROH)_3$ (R is an alkyl group of the carbon numbers 1-4), water-soluble polymer (a polyethylene glycol.), such as urea and thiourea Dissolved gas, such as reducing agents, such as acid, such as anticorrosives, such as an alkyl alcohol system compound (ROH (R is an alkyl group of the carbon numbers 1-4)), such as polyvinyl alcohol, sulfuric acid, and chloride, and hydrazine, hydrogen, argon, and nitrogen, etc. are mentioned.

[0053](A-4) As a solvent of an alkaline detergent used for solvent this invention of an alkaline detergent, water, organic solvents, or these mixed solvents are mentioned. As a solvent, a viewpoint of waste-liquid-treatment cost to water is especially preferred. as water -- usually -- deionized water -- ultrapure water is used preferably. Since electrolytic ion water obtained by the electrolysis of water and hydrogen water which made hydrogen gas dissolved in water have removal nature and antisticking nature of particle in which itself was excellent compared with water, it is also preferred to mix other solvents or to use it as a solvent alone.

[0054](A-5) Although pH of an alkaline detergent used for pH this invention of an alkaline detergent is based on other additive agents, such as an alkaline ingredient, a complexing agent, etc. to be used, it is preferred from removal of particle, or a viewpoint of antisticking that it is nine or more. Although pH should just be nine or more, generally it is usually preferred pH 9-12 and that it is pH 9.5-11.5 especially. A publicly known pH regulator may be used in the range which does not spoil an effect of this invention. Since a high effect corresponding to a high pH value is not expectable even if pH is too high and a lot of alkali is needed, a danger that being economically disadvantageous not only but a substrate face will be damaged by etching increases.

[0055](B) Substrate face washing using a fluoric acid containing detergent used for a process (2) of washing this invention by fluoric acid in a process (2) is the process of washing a substrate face below in specific time using a detergent which has specific fluoric acid content. In detail, the fluoric acid content C (% of the weight) is a washing process which the washing time t of a substrate by this detergent (second) is 45 or less seconds, and is characterized by C and t having a relation of $0.25 \leq tC^{1.29} \leq 5$ using a detergent which is 0.03 to 3 % of the weight.

[0056](B-1) As for a process (2) in this invention, the fluoric acid content C in a detergent (% of the weight) and a relation of the washing time t (second) are expressed with $0.25 \leq tC^{1.29} \leq 5$ about $tC^{1.29}$ in a process (2). Usually, in fluoric acid solution washing, if there is too much fluoric acid content in fluoric acid solution to be used or washing time is too long, problems, such as contamination (particle contamination, watermark) which originates in working dimension change and hydrophobing of a silicon surface according to increase of etching quantity, will arise. On the

other hand, if there is too little fluoric acid content or washing time is too short, we will be anxious about a fall of metallic contamination removal nature.

[0057] This invention persons examined wholeheartedly a washing process by a fluoric acid containing detergent combined with a washing process by an alkaline detergent of a process (1) which carried out point **. As a result, the specific fluoric acid content C (% of the weight) and the specific washing time t (second) are added to specifying individually, When expressed with an expression of relations with both C and this specific t, and $0.25 \leq tC^{1.29} \leq 5$, it found out that removal of sufficient metallic contamination in a substrate face and problem solving, such as working dimension change, were compatible, and this invention was completed. a value shown by this $tC^{1.29}$ — 0.25–5 — desirable — 0.4–4 — it is 0.6–3 still more preferably. If this value is too small, metallic contamination cannot fully remove, but if too large on the contrary, etching quantity will increase more than needed and problems resulting from working dimension change and hydrophobing of a silicon surface, such as contamination (particle contamination, watermark), will arise, and it is not desirable.

[0058] (B-2) the content C of fluoric acid in a fluoric acid containing detergent used for fluoric acid content this invention (% of the weight) — usually — it is 0.2 to 0.8 % of the weight especially preferably 0.1 to 1% of the weight preferably 0.03 to 3% of the weight. When there is too little content of fluoric acid, removal efficiency of metallic contamination is low. Conversely, even if concentration is too high, since it becomes difficult for a high effect corresponding to high concentration not being not only expectable but an etch rate to pass early, and to control etching quantity below to constant value, it is not desirable.

[0059] (B-3) The washing time t in a process (2) of washing time this invention in a process (2), i.e., washing time of a substrate by a fluoric acid containing detergent, (second) is 45 or less seconds. What is necessary is for the fluoric acid content C in a detergent (% of the weight) just to determine the washing time t (second) suitably, if an expression of relations concerning above-mentioned t and C is filled. Although the washing time t (second) is based on the above-mentioned fluoric acid content C (% of the weight), it is 10 or less seconds still more preferably 20 or less seconds preferably. Although what is necessary is just to choose a minimum of the washing time t (second) suitably by desired substrate cleanliness, it is usually 1 seconds or more. Although based on a spilling limit etc. of a device used for washing, when a single-wafer-processing washing station is used for a minimum of this washing time, for example, it can make a washing time minimum of a detergent and a substrate about 1 second. If fluoric acid content in a detergent is made higher within the limits of the above-mentioned fluoric acid content C (% of the weight), efficient washing is attained by shorter washing time, and it is desirable. If washing time in a process (2) of this invention is too long, since processing of a lot of acid waste is needed when substrate treatment number of sheets not only per not being obtained but unit time falls and it is further used with a sheet washing station, the decontamination effect of balancing spent time is not preferred.

[0060] (B-4) As a solvent of a fluoric acid containing detergent used for solvent this invention of a fluoric acid containing detergent, water, organic solvents, or these mixed solvents are mentioned. As a solvent, a viewpoint of waste-liquid-treatment cost to water is especially preferred. as water — usually — deionized water, although ultrapure water is used preferably, Since electrolytic ion water obtained by the electrolysis of water and hydrogen water which made hydrogen gas dissolved in water have removal nature and antisticking nature of particle in which itself was excellent compared with water, it is also preferred to mix other solvents or to use it as a solvent alone.

[0061] (B-5) In a fluoric acid containing detergent used for this inventions, such as an additive to a fluoric acid containing detergent, other ingredients may be contained further. A surface-active agent which is used for an alkaline detergent of a process (1) as other ingredients; Chloride, Buffers, such as alkaline ingredient; ammonium fluorides, such as acid; ammonia, such as sulfuric acid, nitric acid, and acetic acid; Hydrogen peroxide, reducing agent; organic sulfur content compounds (2-mercapto thiazoline.), such as oxidizer; hydrazine, such as ozone and oxygen organic nitrogen content compounds (benzotriazol.), such as 2 mercaptoimidazoline and

thioglycerol Dissolved gas, such as anticorrosives, such as water-soluble polymer, such as 3-aminotriazole, urea, and thiourea, and an alkyl alcohol (polyethylene-glycol, polyvinyl alcohol, etc.) system compound, hydrogen, argon, and nitrogen, etc. are mentioned.

[0062]A preparing method of a detergent (an alkaline detergent and a fluoric acid containing detergent) used for above-mentioned this invention should just be conventionally based on a publicly known method. Any two ingredients or three ingredients or more in a constituent (for example, accepting ammonium hydroxide, a solvent, and necessity other ingredients, such as a complexing agent and a surface-active agent) of a detergent may be boiled, it may blend beforehand, the remaining ingredients may be mixed after that, and all may be mixed at once.

[0063](C) In a cleaning method of this invention including combination above-mentioned a process (1) and a process (2) of a process (1) and a process (2), perform a process (2) after performing a process (1). washing in this order -- a short time -- high -- a pure substrate face can be obtained. What is necessary is just to choose suitably according to a cleanliness level of a substrate face called for, a kind of material in a substrate or a substrate face, a kind of additive agent to a detergent, etc. Since an alkaline detergent of a process (1) contains a complexing agent, even if it is made for an alkaline detergent not to mean and contains a metal impurity, Since this metal impurity can be prevented from adhering to a substrate face and not only particle contamination but metallic contamination can be reduced very highly by operation of a complexing agent, it is desirable.

[0064]By performing a process (2) after a process (1), since organic matter contamination on a substrate resulting from a surface-active agent etc. can be reduced very highly, it is desirable. When a surface-active agent is added to an alkaline detergent, a surface-active agent sticks to a substrate face, and we are anxious about a case where ultralow volume remains are carried out depending on a kind of a surface-active agent and substrate face material, but such contamination is removable at a process (2). Other substrate washing processes may be performed between processes (1) (2).

[0065](D) In addition, it is the purpose of raising a cleaning effect and washing (washing by alkaline detergent or a fluoric acid containing detergent) in cleaning condition this invention may be performed by warming, although the degree of solution temperature of a detergent to be used may be performed at a room temperature. An alkaline detergent of a process (1) is usually used in room temperature -90 **. A fluoric acid containing detergent of a process (2) may usually be warmed to about 40 **, although used at a room temperature. If detergent temperature is too high, etching quantity, such as silicon oxide, will increase and side effects, such as working dimension change, will arise.

[0066]It may be made to use together with mechanical cleaning using a cleaning method by physical force, for example, a cleaning brush, such as cleaning by scrubbing, or ultrasonic cleaning in the case of washing. If ultrasonic irradiation or a brush scrub is used together when performing washing by an alkaline detergent of a process (1) using a single-wafer-processing washing station mentioned especially later, since the removal nature of particle contamination will improve further and will lead also to shortening of washing time, it is desirable. Washing by electrolytic ion water obtained by the electrolysis of water and hydrogen water which made hydrogen gas dissolved in water may be combined before a cleaning method of this invention, and/or with the back.

[0067](E) The gestalt is free if washing stations using this invention, such as a washing station, are washing stations which can enforce a cleaning method of this invention, i.e., a method of contacting a detergent to a substrate directly. A spin type to which the high velocity revolution of the substrate is carried out, a spray type which sprays and washes liquid to a substrate, etc. are held in a contact method to a substrate of a detergent, pouring a penetrant remover on a substrate from a dip type which fills a detergent to a cleaning tank and in which it is made to immerse a substrate, and a nozzle. There are a batch type washing station which washes simultaneously two or more substrates accommodated in a cassette as a device for performing such washing, a single-wafer-processing washing station which equips an electrode holder with one substrate and washes it, etc. Although a cleaning method of this invention is applicable to any method of the above, it is preferred to apply to a washing station of a spin type or a spray

type from a point which can perform more efficient decontamination for a short time. If shortening of washing time and reduction of the amount of the detergent used specifically apply a cleaning method of this invention to a single-wafer-processing washing station which poses a problem, since these problems will be solved, it is desirable.

[0068](F) A cleaning method of this inventions, such as a substrate for washing, is used for washing of substrate faces, such as a semiconductor with which metallic contamination and particle contamination pose a problem, glass, metal, ceramics, resin, a magnetic body, and a superconductor. It is used suitably for washing of a substrate for semiconductor devices with which high cleanliness of a substrate face is demanded especially, or a substrate for display devices. As materials, such as these substrates and wiring which exists in the surface, and an electrode, Semiconductor material;SiO₂, such as Si, germanium (germanium), and GaAs (gallium arsenide), Silicon nitride, hydrogen silsesquioxane (HSQ), glass, an aluminum oxide, and a transition metal oxide (titanium oxide and tantalum oxide.) TiO(Ba, Sr)₃ (BST), such as oxidation hafnium and zirconium oxide, Insulating material;W, such as polyimide and organic thermosetting resin (tungsten), Metal, such as Cu (copper), Cr (chromium), Co (cobalt), Mo (molybdenum), Ru (ruthenium), Au (gold), Pt (platinum), Ag (silver), and aluminum (aluminum), or these alloys, silicide, a nitride, etc. are mentioned.

[0069]In a substrate for semiconductor devices which has insulating materials, such as semiconductor materials, such as silicon, silicon nitride, silicon oxide, and glass, all over a part of substrate face especially, Usually, since reduction of metallic contamination is called for very strongly with particle contamination, a cleaning method of this invention is used suitably.

[0070]

[Example]An example is shown below and the concrete mode of this invention is explained to it. This invention is not limited by the following examples unless the gist is exceeded.

(Production etc. of the polluted silicon wafer) 4 or a 6-inch silicon wafer was immersed in the APM detergent containing a metal ion (Fe, aluminum, Cu, Zn). This APM detergent to what mixed 29% of the weight of an ammonia solution, 31% of the weight of hydrogen peroxide solution, and water at a rate of the capacity factor 1:1:5. The metal ion water content solution was added and the metal ion content APM detergent which contains 20 ppb and aluminum for Fe and contains 1 ppm and 200 ppb of Zn for 1 ppb and Cu was adjusted. The silicon wafer after immersion was rinsed for 10 minutes with ultrapure water, it dried with the nitrogen blow or the spin drying machine, and the silicon wafer polluted with metal was created. Analysis of the metal (Fe, aluminum, Cu, Zn) on this silicon wafer was conducted by the method that the polluted silicon wafer and the silicon wafer after washing are the same. The method contacted the solution containing 0.1% of the weight of fluoric acid, and 1% of the weight of hydrogen peroxide to the wafer surface, and collected it to it. And the amount of metal collected using the inductively-coupled-plasma-source-mass-spectrometry meter (ICP-MS) was measured, and it converted into substrate face concentration (atoms/cm²), and was considered as the analysis result. The value which totaled all of the concentration of these metal was made into "total metal concentration (atoms/cm²).". The analysis result of the polluted silicon wafer is shown in Table 1-1 and 1-2.

[0071]Metallic contamination washing was performed with 2 step cleaning method of the process (1) and the process (2) which shows the silicon wafer polluted with <Example 1> "evaluation of metallic contamination detergency by 2 step washing" metal in Table 1-1 using a single-wafer-processing washing station. The turn of the process (1) and the process (2) was also indicated in front. That is, the case where a process (2) was performed was described as "1->2" after the process (1). In the following and all the tables, it is the same. At the process (1), the complexing agent shown in Table 1-1 was added to APM1 detergent (solution which mixed an ammonia solution, 31-% of the weight hydrogen peroxide solution, and water by the capacity factor 1:2:80 29% of the weight), and what adjusted the detergent was used. pH of the detergent used at these processes (1) was about 10. The silicon wafer number of rotations in a single-wafer-processing washing station was 1000 rpm, the detergent flow was considered as a part for 1-l./, washing

time was made into 30 seconds and the degree of solution temperature was 80 **. In the process (2), the fluoric acid solution of the fluoric acid content shown in Table 1-1 was used. The silicon wafer number of rotations in a single-wafer-processing washing station was 600 rpm, the penetrant remover flow was considered as a part for 1-l./, it washed by the washing time shown in Table 1-1, and the degree of solution temperature was performed at the room temperature. The result of this 2 step washing is shown in Table 1-1.

[0072]not performing the <comparative example 1 and 2> process (1) -- moreover -- as the detergent of a process (2) -- a HPM detergent (35-% of the weight chloride.) The solution which mixed hydrogen peroxide solution and water by the capacity factor 1:1:80 31% of the weight was used, and it washed like Example 1 except having considered it as time to show the degree of solution temperature in 60 **, and show washing time in Table 1-1. A result is shown in Table 1-1.

The <comparative example 53> process (2) washed like Example 1 except having used the APM1 detergent same as a detergent of a process (1) as Example 71, without making a complexing agent contain, without carrying out. A result is shown in Table 1-1.

As a detergent of the <comparative example 4> process (1), the APM1 same detergent as Example 1 was used without making a complexing agent contain, the same HPM penetrant remover as the comparative example 1 was used as a detergent of a process (2), and it washed like Example 1 except having considered it as time to show the degree of solution temperature of 60 **, and washing time in Table 1-1. A result is shown in Table 1-1.

[0073]At <Example 2> process (1), the fluoric acid solution of the fluoric acid content which carries out washing time for 60 seconds, and makes the degree of solution temperature 50 **, and is shown in Table 1-1 as a detergent at a process (2), and washing time washed like Example 1 except having performed the degree of solution temperature at the room temperature. A result is shown in Table 1-1.

[0074]

[Table 1]

表1-1

工程順序	工程 (1)			工程 (2)			金属濃度 (×10 ¹⁰ atoms/cm ²)					
	洗浄剤 種類	錯化剤		洗浄剤 種類	フッ酸含有率C (重量%)	時間t (秒)	t C ^{1.29}	Fe	Al	Cu	Zn	全金属
		種類	濃度 (ppm)									
実施例 1	1→2	APM1	EDDHA	36	0.2	5	0.63	1.9	<3.0	<1.0	<0.5	6.4
実施例 2	1→2	APM1	EDDHA	36	0.5	7	2.86	<0.5	<3.0	1.4	<0.5	5.4
比較例 1	2	—	—	—	—	30	—	18.8	5.0	5.4	1.6	30.8
比較例 2	2	—	—	—	—	5	—	60.8	10.5	8.0	2.4	81.7
比較例 3	1	APM1	—	—	—	—	—	11500.0	74.2	1.5	964.0	12539.7
比較例 4	1→2	APM1	—	—	—	30	—	7.7	6.6	7.2	1.3	22.8
洗浄前 (金属で汚染されたシリコンウェーハ)												
								1000~3000	400~600	3000~5000	4000~6000	8400~14600

[0075] At Examples 3-7 and the <comparative example 5 and 6> process (1), what added APM2 detergent (solution which mixed an ammonia solution, 31-% of the weight hydrogen peroxide solution, and water by the capacity factor 1:2:40 29% of the weight), the complexing agent shown in Table 1-2 at this, and the surface-active agent was used as a detergent, and the degree of solution temperature was 80 **. pH of the detergent used at the process (1) was about 10.5.

And it carried out like the process (1) in an example (1) except having mentioned above. In the process (2), the fluoric acid solution of the fluoric acid content shown in Table 1-2 was used as a detergent, and it washed like Example 1 except having carried out them as washing time and process order were similarly shown in Table 1-2. A result is shown in Table 1-2.

[0076]

[Table 2]

表1-2

工程順序	工程 (1)				工程 (2)				各金属濃度 (× 1 0 ¹⁰ atoms/cm ²)					
	洗浄剤 種類	錯化剤		界面活性剤		洗浄剤 種類	フッ酸含有率C (重量%)	時間 t (秒)	t C ^{1.29}	Fe	Al	Cu	Zn	全金属
		種類	濃度 (ppm)	種類	濃度 (ppm)									
実施例3	1→2	APM2	EDDHA	70	—	フッ酸	0.2	5	0.63	<0.1	1.2	<0.2	<0.3	1.8
実施例4	1→2	APM2	EDDHA	70	—	フッ酸	0.5	7	2.86	<0.1	<0.5	<0.2	<0.3	<1.1
実施例5	1→2	APM2	EDTA	70	—	フッ酸	0.5	7	2.86	<0.1	<0.5	<0.2	<0.3	<1.1
実施例6	1→2	APM2	NTPO	70	—	フッ酸	0.5	7	2.86	<0.1	<0.5	<0.2	<0.3	<1.1
実施例7	1→2	APM2	RDDHA	70	C ₁₂ H ₂₅ O (C ₂ H ₄ O) ₁₁ H	フッ酸	0.5	7	2.86	<0.1	<0.5	<0.2	<0.3	<1.1
比較例5	1→2	APM2	—	—	—	フッ酸	0.2	5	0.63	2.9	0.9	<0.2	<0.3	4.3
比較例6	1→2	APM2	EDDHA	70	—	フッ酸	0.01	7	0.02	9.9	4.6	<0.2	<0.3	15.0
洗浄前 (金属で汚染されたシリコンウェーハ)														
										1000~2000	100~300	10000~20000	5000~9000	16100~31300

[0077]As shown in Table 1-1 and 1-2, the process (1) of washing with a complexing agent content alkaline detergent, and the process (2) of washing with fluoric acid solution are constructed, and in ***** this invention, there is little total metal concentration of a silicon

wafer surface clearly, and it turns out that the detergency of metallic contamination is excellent. Even if it compares with the cleaning method (RCA washing) which combined HPM washing, APM washing, or these which are used from the former, it turns out that the cleaning method of this invention is excellent in metallic contamination cleaning performance.

[0078]In the 6-inch circle on Examples 8-12 and the <comparative example 7> "evaluation of particle contamination detergency" board, The silicon wafer to which 1000-3000 Si_3N_4 particles (particle) with a particle diameter of 0.13 micrometers or more adhered was washed using the single-wafer-processing washing station at two steps of a process (1) as shown in Table 2, and a process (2), and particle was washed. At the process (1), it washed using the thing which added the complexing agent to APM2 detergent, and also the detergent which added the surface-active agent shown in Table 2 to this, and was adjusted to it. The silicon wafer number of rotations in a single-wafer-processing washing station was 1000 rpm, the amount of penetrant removers was considered as a part for 1-l./, washing time was made into 60 seconds and the degree of solution temperature was made into the room temperature, and it washed, performing ultrasonic irradiation to a substrate. pH of the detergent used at this process (1) was about 10.3. The fluoric acid solution of the fluoric acid content shown in Table 2 was used for the detergent of a process (2). The silicon wafer number of rotations in a single-wafer-processing washing station was 1000 rpm, the amount of penetrant removers was considered as a part for 1-l./, washing time was carried out as it was shown in Table 2, and the degree of solution temperature was performed at the room temperature. And it was carried out as an order of the process (1) and the process (2) was shown in Table 2. From the extraction ratio searched for from measurement of the number of particle which remains to the washed silicon wafer surface acquired after washing, the contamination particle extraction ratio was evaluated in the following five steps. That is, not less than 80% of the extraction ratio was made into the removal nature AAA, not less than 60%, A and not less than 20% of less than 40% were set to B, and less than 20% was set [less than 80%] to C for AA and not less than 40% of less than 60%. A result is shown in Table 2.

[0079]The same HPM detergent as the comparative example 1 was used as a detergent of the <comparative example 8> process (2), and it washed like Example 8 except having considered it as time to show the degree of solution temperature in 60 **, and show washing time in Table 2. A result is shown in Table 2.

[0080]

[Table 3]

表2

	工程順序	工程 (1)				工程 (2)				パーテイクルの除去率		
		洗浄剤 種類	錯化剤		界面活性剤		洗浄剤 種類	フッ酸含有率C (重量%)	時間 t (秒)		t C ^{1.29}	
			種類	濃度 (ppm)	種類	濃度 (ppm)						
実施例 8	1→2	APM2	EDDHA	70		無し	—	フッ酸	0.5	7	2.86	B
実施例 9	1→2	APM2	EDDHA	70		C ₁₂ H ₂₅ O (C ₂ H ₄ O) ₁₁ H	70	フッ酸	0.5	7	2.86	AA
実施例 10	1→2	APM2	EDDHA	70		C ₁₂ H ₂₅ O (C ₂ H ₄ O) ₁₃ H	70	フッ酸	0.5	7	2.86	A
実施例 11	1→2	APM2	EDDHA	70		C ₁₂ H ₂₅ -C ₆ H ₄ -SO ₃ H	70	フッ酸	0.5	7	2.86	AA
実施例 12	1→2	APM2	EDDHA	70		C ₁₈ H ₃₅ O (C ₂ H ₄ O) ₃₀ H	70	フッ酸	0.5	7	2.86	A
比較例 7	1→2	APM2	—	—		—	—	フッ酸	0.5	7	2.86	C
比較例 8	1→2	APM2	—	—		—	—	HPM	—	30	—	B
洗浄前 (Si3N4粒子で汚染されたシリコンウェーハ)												1000~3000

[0081]As shown in Table 2, as compared with the RCA cleaning method which combined APM washing currently used from the former, and HPM washing, it turns out that the cleaning method of this invention is clearly excellent in particle contamination cleaning performance.

[0082]Using Example 13 and the <comparative example 9> "evaluation of the silicon wafer

working dimension change after washing" single-wafer-processing washing station, it washed using the fluoric acid solution of the fluoric acid content shown in Table 3 to a 4-inch silicon wafer with an oxide film, and working dimension change of a silicon wafer was evaluated. 600 rpm and a penetrant remover flow were considered as a part for 1-l./, the silicon wafer number of rotations in a single-wafer-processing washing station made the degree of solution temperature the room temperature, and washing time was carried out as shown in Table 3. The case where the etching quantity (etched thickness) of a wafer surface exceeded 10 (Å) was made into the "defect", and the case below 10 (Å) was made into "good."

(Observation of the silicon wafer surface state after washing) 1 ml of water was dropped at the silicon wafer surface after washing, and the surface state was observed. A result is shown in Table 3.

[0083]

[Table 4]

表3

	工程 (2)				エッチング	表面状態
	洗浄剤 種類	フッ酸含有率C (重量%)	時間 t (秒)	$t C^{1.29}$		
実施例 1 3	フッ酸	0.5	5	2.04	良	全面親水
比較例 9	フッ酸	0.5	32	13.09	不良	全面疎水

[0084]As shown in Table 3, the formula and $tC^{1.29}$ which consist of the washing time t by the fluoric acid content C and this fluoric acid content penetrant remover in this invention which is five or less. Etching is clearly good, and also since the silicon wafer surface holds hydrophilic nature, an oxide film is not etched too much but it turns out that working dimension change is preferred few. In the cleaning method of this invention, compared with the conventional cleaning method (comparative example), extremely, both the metallic contamination and particle contamination of a substrate face can be removed, in addition it has the outstanding effect that there are almost no side effects, such as working dimension change by etching, for a short time so that clearly from the above result.

[0085]

[Effect of the Invention]When washing semiconductor substrates, such as a silicon wafer which is a candidate for washing, according to the cleaning method of this invention, problems, such as working dimension change to a substrate, are suppressed very low, and the both sides of the metallic contamination and particle contamination of a substrate face can be removed extremely effectively in a short time. Therefore, when it uses as surface treatment methods for [in the manufacturing process of a semiconductor device, a display device, etc.] contamination washing, etc., it is dramatically useful industrially.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-88817
(P2003-88817A)

(43)公開日 平成15年3月25日(2003.3.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
B 0 8 B 3/08		B 0 8 B 3/08	Z 2 H 0 8 8
G 0 2 F 1/13	1 0 1	G 0 2 F 1/13	1 0 1 2 H 0 9 0
1/1333	5 0 0	1/1333	5 0 0 3 B 2 0 1
H 0 1 L 21/304	6 4 7	H 0 1 L 21/304	6 4 7 A
	6 4 8		6 4 8 G
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)			

(21)出願番号 特願2002-145977(P2002-145977)

(22)出願日 平成14年5月21日(2002.5.21)

(31)優先権主張番号 特願2001-151960(P2001-151960)

(32)優先日 平成13年5月22日(2001.5.22)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 森永 均

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
化学株式会社内

(72)発明者 望月英章

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
化学株式会社内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 基板表面洗浄方法

(57)【要約】

【課題】基板の洗浄において、①短時間で、②パーティクル汚染と金属汚染の双方を除去し、③この際に汚染再付着やエッチングによる加工寸法変化などの問題を極めて低減させた、高効率な基板洗浄方法を提供すること。

【解決手段】少なくとも以下の工程(1)及び工程(2)を含み、工程(1)を行った後に工程(2)を行う基板表面洗浄方法。

工程(1) 錯化剤含有アルカリ性洗浄剤で基板表面の洗浄を行う洗浄工程。

工程(2) フッ酸含有率C(重量%)が0.03~3重量%である洗浄剤を用い、該洗浄剤による基板の洗浄時間t(秒)が45秒以下であり、且つCとtが $0.25 \leq t C^{1.29} \leq 5$ の関係にある洗浄工程。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】少なくとも以下の工程（１）及び工程（２）を含み、工程（１）を行った後に工程（２）を行う基板表面洗浄方法。

工程（１）錯化剤含有アルカリ性洗浄剤で基板表面の洗浄を行う洗浄工程。

工程（２）フッ酸含有率 C（重量％）が 0.03～3 重量％である洗浄剤を用い、該洗浄剤による基板の洗浄時間 t（秒）が 45 秒以下であり、且つ C と t が $0.25 \leq t C^{1.29} \leq 5$ の関係にある洗浄工程。

【請求項 2】錯化剤が、ドナー原子である窒素とカルボキシル基及び／又はホスホン酸基を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の基板表面洗浄方法。

【請求項 3】錯化剤が、芳香族炭化水素環を有し且つ該環を構成する炭素原子に直接結合した OH 基及び／又は O⁻ 基を二つ以上有する化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の基板表面洗浄方法。

【請求項 4】錯化剤が、エチレンジアミン 4 酢酸 [EDTA]、エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸 [EDDHA] 及び／又はその誘導体、ジエチレントリアミン 5 酢酸 [DTPA]、プロピレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）[PDTMP] からなる群より選ばれる一つもしくは二つ以上のものであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の基板表面洗浄方法。

【請求項 5】工程（１）で用いる洗浄剤中の錯化剤濃度が 1～10000 重量 ppm であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の基板表面洗浄方法。

【請求項 6】工程（１）で用いる洗浄剤が水酸化アンモニウムを含有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の基板表面洗浄方法。

【請求項 7】工程（１）で用いる洗浄剤の pH が 9 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の基板表面洗浄方法。

【請求項 8】請求項 1 乃至 7 の何れかに記載の基板表面洗浄方法を用いることを特徴とする基板表面洗浄装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体デバイスやディスプレイデバイスなどを製造する工程において、デバイス用基板表面を洗浄するための洗浄方法である。詳しくは、短時間で基板上の汚染物である金属と微粒子（パーティクル）の両方を除去し、基板表面を高度に清浄化する基板表面の洗浄方法に存する。

【0002】

【従来の技術】マイクロプロセッサ、メモリー、CCD などの半導体デバイスや、TFT 液晶などのフラットパネルディスプレイデバイスの製造工程では、シリコン（Si）や酸化シリコン（SiO₂）、ガラス等の基板表面にサブミクロンの寸法でパターン形成や薄膜形成を

行っている。そしてこれらを製造する際には、製造の各工程において該基板表面の微量な汚染を低減することが極めて重要な課題である。

【0003】汚染の中でも、特に金属汚染やパーティクル汚染はデバイスの電気的特性や歩留まりを低下させるので、汚染が発生した工程内にて極力これを低減してから、基板を次の工程に移す必要がある。汚染の除去には、基板表面を洗浄剤により洗浄する事が一般に行われている。近年、デバイス製造に於いては単位時間当たりの基板処理枚数向上等、一層の生産効率化が要求されており、益々微細化・高集積化傾向にあるデバイスを有する基板の製造においては、基板表面の金属汚染及びパーティクル汚染の双方の除去性に優れた、迅速に基板表面を高度に清浄化する洗浄方法が望まれている。

【0004】一般に、パーティクル汚染の除去にはアルカリ性溶液による洗浄が有効である事が知られている。半導体デバイス用の Si 基板や SiO₂ 基板、あるいはディスプレイデバイス用のガラス基板の表面洗浄には、アンモニア水溶液や水酸化カリウム水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液等のアルカリ性水溶液が用いられている。またアンモニア、過酸化水素、水からなる洗浄剤（「SC-1 洗浄剤」または「APM 洗浄剤」という）による洗浄（「SC-1 洗浄」または「APM 洗浄」という）も広く用いられている。

【0005】一方、金属汚染の除去には酸性水溶液による洗浄が有効である事が知られている。半導体デバイス用の Si 基板や SiO₂ 基板、あるいはディスプレイデバイス用のガラス基板表面の洗浄には、塩酸や硝酸、硫酸、フッ酸等の酸を水で希釈したものが、洗浄剤として用いられている。また塩酸、過酸化水素、水からなる洗浄剤（「SC-2 洗浄剤」または「HPM 洗浄剤」という）による洗浄（「SC-2 洗浄」または「HPM 洗浄」という）も広く用いられている。

【0006】基板表面のパーティクル汚染と金属汚染の双方を除去するためには、これらの洗浄を組み合わせる複数のステップによる洗浄がなされている。半導体デバイス用基板表面の汚染洗浄方法としては、SC-1 洗浄でパーティクル汚染を除去し、続けて SC-2 洗浄で金属汚染を除去する、いわゆる RCA 洗浄（Kern and Puttinen: RCA Review, pp.187-206, June(1970)等）が広く用いられている。また、基板表面の Si や SiO₂ と強固に化学結合した金属汚染、あるいは基板表層内部に取り込まれた微量な金属汚染を除去する為には、フッ酸含有量が 0.25～1 重量％程度の希フッ酸水溶液（以下、単に「希フッ酸」ということがある。）によって、基板の表層をエッチングすることが効果的である。特に、アルミニウム（Al）や銅（Cu）は基板表面の Si や SiO₂ と反応して強固な化学結合を作り易く、そして基板の表層近傍にも取り込まれ易いので、基板表面を清浄化するには基板表層をエッチングしてこれらを除

去する方法が、最も効果的であることが近年明らかとなっている (Morinaga et al., The Electrochemical Society Proceeding Series PV99-36, pp. 585-592, Pennington, NJ (2000)等)。したがって、SC-1洗浄の後に、またはSC-2洗浄の後に、あるいはSC-1洗浄とSC-2洗浄の間に希フッ酸による洗浄を行い、合計3ステップ段の洗浄を行うことにより高洗浄な表面を得ることが出来る。これらの2ステップまたは3ステップからなる洗浄方法は、一般に1ステップあたりの洗浄工程に1～15分を要するので、トータルで数十分を要する。

【0007】またデバイス用基板表面の洗浄を行う装置としては、代表的なものが2種類ある。一方は、カセットに収容された複数枚の基板を、通常は洗浄剤を貯めた洗浄槽内に浸して洗浄するバッチ式洗浄装置である。他方は、1枚の基板をホルダーに装着し、通常は基板を回転 (例えば基板がディスク状で有れば円周方向に回転) させながら洗浄剤を基板表面にかける枚葉式洗浄装置である。バッチ式洗浄装置は単位時間当たりの基板処理枚数が多い反面、装置が大きく、基板のデバイス形成表面あるいはその裏面から脱離した汚染が別のデバイス形成表面に再付着するという、いわゆる基板間の汚染再付着 (クロスコンタミネーション) の発生や、1枚のみ洗浄したい場合にも多量の洗浄剤が必要になるなどの問題点を有する。

【0008】一方、枚葉式洗浄装置は装置が小さく、クロスコンタミネーションがない反面、1枚ずつ洗浄するために、単位時間当たりの基板処理枚数が少ないという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従来の基板表面の洗浄方法においては、先述した様に、SC-1洗浄、SC-2洗浄や更には希フッ酸洗浄等を含む、複数のステップ有する洗浄方法によって基板表面を高度に清浄化していた。よって洗浄時間が長く、生産効率が悪いという問題があった。特に基板を1枚ずつ洗浄する枚葉式洗浄装置では、装置1台あたりの単位時間当たりの基板処理枚数が少ないので洗浄装置が数多く必要となり、コスト面で不利であるという問題があった。

【0010】また希フッ酸洗浄では、通常0.5重量%程度のフッ酸水溶液を用いて1～5分間程度の洗浄処理をする間に、基板表面 (SiO₂膜等) を10オングストローム (Å) 以上エッチングしてしまうために基板表面のデバイスの加工寸法精度が狂ってしまう等、近年、様々な問題が顕在化しつつある。この問題は、デバイスの微細化、ゲート酸化膜の薄膜化に連れて、今後急速に顕在化する事が予想される。またエッチングによって剥き出しとなった疎水性のSi表面にパーティクルが付着し汚染したり (一般に疎水面にはパーティクルが付着しやすい)、更には疎水面に残留した水滴が乾燥する際に

出来るシミ状の汚染、いわゆるウォーターマークが発生する等の問題もある。

【0011】この様なSiO₂のエッチングを抑制するために、洗浄時間は従来同様だがフッ酸濃度を極めて低減させた、例えば10重量ppm程度の極微量のフッ酸を純水に添加した極めて希薄なフッ酸水溶液で基板表面を洗浄するという洗浄方法も提案されている (特開平3-190130号公報等)。しかしながらこのような洗浄方法では、フッ酸濃度が極めて低いので、このフッ酸水溶液による洗浄だけでも5分程度必要となり、未だに生産効率は低いままである。加えてこの方法を枚葉洗浄装置に適用する場合には、多量の洗浄剤を必要とするので多量の酸廃液が生じ、この処分が問題となる。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は上述したような問題を解決するためになされたものであり、半導体デバイスやディスプレイデバイスなどの製造工程において、デバイス用基板に対して、①短時間で、②パーティクル汚染と金属汚染の両方を除去し、③汚染再付着やエッチングによる加工寸法変化などを極めて低減させた、高効率な基板洗浄方法を提供することを目的とするものである。

【0013】本発明者らは上述の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、まず第一に、先述したような極めて希薄なフッ酸水溶液を用いて長時間洗浄するよりも、特定濃度以上、具体的には0.03重量%以上のフッ酸水溶液を用いて特定時間以下で洗浄した方が、より高い金属汚染除去効果が得られると言う意外な事実を見いだした。さらに、フッ酸水溶液による洗浄では、フッ酸濃度 (重量%) と洗浄時間 (秒) が特定の関係で表される場合に、十分な金属汚染の除去と、(前述した) エッチングによる加工寸法変化などの問題解決を両立しうることを見いだした。

【0014】さらに検討を重ねた結果、錯化剤を含有するアルカリ性洗浄剤で基板表面を洗浄する工程 (1) と、先述したフッ酸水溶液による洗浄工程、つまり特定濃度以上のフッ酸含有率の洗浄剤を用いて特定時間以下で基板表面を洗浄する際に、洗浄剤中のフッ酸濃度と洗浄時間が特定の関係にある様な工程 (2) をこの順序で組み合わせることによって、極めて短時間で、基板表面のパーティクル汚染と金属汚染を共に除去でき、ウォーターマークやパーティクル再付着、エッチングによる加工寸法変化などの問題が殆ど無いという優れた効果を奏することを見だし、本発明を完成させた。

【0015】即ち本発明の要旨は、少なくとも以下の工程 (1) 及び工程 (2) を含み、工程 (1) を行った後に工程 (2) を行う基板表面洗浄方法に存する。

工程 (1) 錯化剤含有アルカリ性洗浄剤で基板表面の洗浄を行う洗浄工程。

工程 (2) フッ酸含有率C (重量%) が0.03～3重

量%である洗浄剤を用い、該洗浄剤による基板の洗浄時間 t (秒) が 45 秒以下であり、且つ C と t が $0.25 \leq t C^{1.29} \leq 5$ の関係にある洗浄工程。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

(A) アルカリ性洗浄剤

(A-1) アルカリ性成分

本発明の工程 (1) で用いるアルカリ性洗浄剤とは、アルカリ性成分を含む、pH 値が 7 を越えるアルカリ性水溶液である。溶液のアルカリ性成分は特に限定されないが、代表的なものとして水酸化アンモニウム (アンモニア水溶液) と有機アルカリが挙げられる。有機アルカリとしては水酸化第 4 級アンモニウム、アミン、アミノアルコール等のアミン類が挙げられる。水酸化第 4 級アンモニウムとしては、炭素数 1~4 のアルキル基及び／又はヒドロキシアルキル基を有するものが好ましい。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数 1~10 のアルキル基が挙げられ、ヒドロキシアルキル基としてはヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、ヒドロキシブチル等の炭素数 1~10 のヒドロキシアルキル基が挙げられる。

【0017】この様な水酸化第 4 級アンモニウムとしては具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル (ヒドロキシエチル) アンモニウムヒドロキシド (通称：コリン)、トリエチル (ヒドロキシエチル) アンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。この他のアミン類としては、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、トリメタノールアミンなどが挙げられる。

【0018】また、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等のアルカリ性塩類なども用いられる。上述のアルカリ性成分の中でも洗浄効果、金属残留が少ないこと、経済性、洗浄剤の安定性などの理由から、アルカリ性成分としては水酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、トリメチル (ヒドロキシエチル) アンモニウムヒドロキシド (通称：コリン) などが好ましく、特に水酸化アンモニウムが好ましい。これらのアルカリ性成分は単独、または 2 種以上を任意の割合で使用してもよい。洗浄剤中におけるアルカリ性成分の濃度は適宜選択すればよいが、一般的には 0.001~5 重量%、中でも特に 0.002~1 重量%が好ましい。アルカリ性成分の濃度が低すぎると本発明の目的である汚染除去効果が得られな。逆に濃度が高すぎても、高濃度に見合った高い効果が期待出来ない。経済的に不利であるばかりか、基板表面がエッチングにより損傷する危険性が増すので好ましくない。

【0019】本発明に用いる錯化剤含有アルカリ性洗浄剤においては、中でも金属残留が少ないこと、経済性、

洗浄剤の安定性などの理由から、水酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、トリメチル (ヒドロキシエチル) アンモニウムヒドロキシド (通称：コリン) などが好ましく、特に水酸化アンモニウムが好ましい。

【0020】(A-2) 錯化剤

本発明に用いるアルカリ性洗浄剤は錯化剤を含有するので、基板表面の金属汚染をさらに低減した極めて高清浄な表面が得られるので好ましい。本発明に用いられる錯化剤は従来公知の任意のものを使用できる。錯化剤の選択にあたっては、基板表面の汚染レベル、金属の種類、基板表面に要求される清浄度レベル、錯化剤コスト、化学的安定性等から総合的に判断して選択すればよく、例えば、以下に示すものが挙げられる。

(1) ドナー原子である窒素とカルボキシル基及び／又はホスホン酸基を有する化合物

例えば、グリシン等のアミノ酸類；イミノ 2 酢酸、ニトリロ 3 酢酸、エチレンジアミン 4 酢酸 [EDTA]、トランス-1, 2-ジアミノシクロヘキサノ 4 酢酸 [CyDTA]、ジエチレントリアミン 5 酢酸 [DTPA]、トリエチレントトラミン 6 酢酸 [TTHA] 等の含窒素カルボン酸類；エチレンジアミンテトラキス (メチレンホスホン酸) [EDTPO]、ニトリロトリス (メチレンホスホン酸) [NTPO]、プロピレンジアミンテトラ (メチレンホスホン酸) [PDTMP] 等の含窒素ホスホン酸類などが挙げられる。

(2) 芳香族炭化水素環を有し、且つ該環を構成する炭素原子に直接結合した OH 基及び／又は O^- 基を二つ以上有する化合物

例えば、カテコール、レゾルシノール、タイロン等のフェノール類及びその誘導体などが挙げられる。

(3) 上記 (1)、(2) の構造を併せ持った化合物

(3-1) エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸 [EDDHA] 及びその誘導体

例えば、エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸 [EDDHA]、エチレンジアミン-N, N'-ビス [(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) 酢酸]

[EDDHMA]、エチレンジアミン-N, N'-ビス

[(2-ヒドロキシ-5-クロロフェニル) 酢酸] [E

DDHCA]、エチレンジアミン-N, N'-ビス

[(2-ヒドロキシ-5-スルホフェニル) 酢酸] [E

DDHSA] などの芳香族含窒素カルボン酸類；エチレ

ンジアミン-N, N'-ビス [(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ホスホン酸]、エチレンジアミン-N, N'-ビス [(2-ヒドロキシ-5-ホスホフェニル) ホスホン酸] などの芳香族含窒素ホスホン酸類が挙げられる。

(3-2) N, N'-ビス (2-ヒドロキシベンジル) エチレンジアミン-N, N'-二酢酸 [HBED] 及びその誘導体

例えば、N, N' -ビス (2-ヒドロキシベンジル) エチレンジアミン-N, N' -二酢酸 [HBED]、N, N' -ビス (2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) エチレンジアミン-N, N' -二酢酸 [HMBED]、N, N' -ビス (2-ヒドロキシ-5-クロロベンジル) エチレンジアミン-N, N' -二酢酸などが挙げられる。

(4) その他

エチレンジアミン、8-キノリノール、o-フェナントロリン等のアミン類；ギ酸、酢酸、シュウ酸、酒石酸等のカルボン酸類；フッ化水素酸、塩酸、臭化水素、ヨウ化水素等のハロゲン化水素またはそれらの塩；リン酸、縮合リン酸等のオキソ酸類またはそれらの塩等が挙げられる。

【0021】これらの錯化剤は、酸の形態のものを用いてもよいし、アンモニウム塩等の塩の形態のものを用いてもよい。上述した錯化剤の中でも、洗浄効果、化学的安定性等の理由から、エチレンジアミン4酢酸 [EDTA]、ジエチレントリアミン5酢酸 [DTPA] などの含窒素カルボン酸類；ニトリロトリス (メチレンホスホン酸) [NTPO]、エチレンジアミンテトラキス (メチレンホスホン酸) [EDTPO]、プロピレンジアミンテトラ (メチレンホスホン酸) [PDTMP] などの含窒素ホスホン酸類；エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸 [EDDHA] 及びその誘導体；N, N' -ビス (2-ヒドロキシベンジル) エチレンジアミン-N, N' -二酢酸 [HBED] などが好ましい。

【0022】中でも洗浄効果の観点からエチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸 [EDDHA]、エチレンジアミン-N, N' -ビス [(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) 酢酸] [EDDHMA]、ジエチレントリアミン5酢酸 [DTPA]、エチレンジアミン4酢酸 [EDTA]、ニトリロトリス (メチレンホスホン酸) [NTPO]、プロピレンジアミンテトラ (メチレンホスホン酸) [PDTMP] が好ましい。

【0023】これらの錯化剤は単独、または2種以上を任意の割合で使用してもよい。洗浄剤中の錯化剤の濃度は汚染金属不純物の種類と量、基板表面に要求される清浄度レベルによって任意に選択すればよいが、一般的には通常1~10000重量ppm、中でも5~1000重量ppm、特に10~200重量ppmが好ましい。錯化剤の濃度が低すぎると錯化剤による汚染除去や付着防止効果が得られない。逆に濃度が高すぎても、高濃度に見合った高い効果が期待出来ないので経済的に不利であるばかりか、基板表面に錯化剤が付着して、表面処理後に残留する危険性が増すので好ましくない。

【0024】なお錯化剤は、通常販売されている試薬において1~数千ppm程度の鉄 (Fe) や亜鉛 (Zn) 等の金属不純物が含有している場合がある。よって本発明に使用する錯化剤が金属汚染源となる場合が考えられ

る。これらの金属不純物は、表面処理剤を調製した直後には錯化剤と共に安定な錯体を形成して存在しているが、表面処理剤を長時間使用しているうちに錯化剤が分解し、金属が遊離して基体表面に付着してしまう恐れがある。そのため本発明に用いる錯化剤は、予め含まれるFe、Al、Zn等の金属不純物を除去して各々の含有量を5ppm以下とすることが好ましく、特に2ppm以下とするのが好ましい。このような精製された錯化剤を得るためには、例えば酸性またはアルカリ性水溶液に錯化剤を溶解した後、不溶性不純物をろ過分離等によって除去し、再び中和して錯化剤の結晶を析出させて分取する等の方法によって精製すればよい。

(A-3) 界面活性剤等、他の添加剤

【0025】本発明に用いるアルカリ性洗浄剤には過酸化水素、オゾン、酸素等の酸化剤が適宜配合されていてもよい。半導体デバイス用基板の洗浄工程において、ベアシリコン基板 (酸化膜のないシリコン基板) 表面を洗浄する際には、酸化剤の配合により、基板のエッチングや表面荒れを抑えることができる。本発明に用いるアルカリ性洗浄剤に過酸化水素を含有させる場合には、通常、洗浄剤全液中の過酸化水素濃度が0.001~5重量%、好ましくは0.01~1重量%の濃度範囲になるように用いられる。

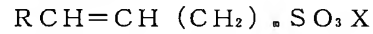
【0026】また本発明に用いるアルカリ性洗浄剤には、更に界面活性剤を含有することで、基板表面のパーティクル汚染や有機物汚染の除去性が向上するので好ましい。界面活性剤は従来公知の任意のものを使用できる。界面活性剤の選択にあたっては、基板表面の汚染レベル、パーティクルや有機物汚染の種類、基板表面に要求される清浄度レベル、界面活性剤コスト、化学的安定性等から総合的に判断し、選択すればよい。界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、両性、ノニオン系の界面活性剤が挙げられるが、中でもアニオン系、両性、ノニオン系の界面活性剤が好ましい。特にアニオン系の界面活性剤が好ましい。これらの界面活性剤は単独で用いても良いし、異種の2種以上を適宜組み合わせで用いても良い。中でもアニオン系界面活性剤とノニオン系界面活性剤の組み合わせは汚染洗浄効果の点から好ましい。

【0027】アニオン系界面活性剤としては、カルボン酸型、スルホン酸型、硫酸エステル型、リン酸エステル型など、両性界面活性剤としてはアミノ酸型、ペタイン型など、ノニオン系界面活性剤としては、ポリエチレングリコール型、多価アルコール型などが挙げられる。アニオン系界面活性剤の中ではスルホン酸型 ($-SO_3-$ 基を有する)、硫酸エステル型 ($-OSO_3-$) が好ましい。具体的には $-SO_3-$ 基または $-OSO_3-$ 基を少なくとも1つ有する化合物が好ましく、これらは単独で使用しても、2種以上を適宜組み合わせで用いてもよい。

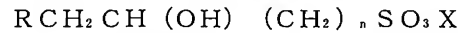
ン原子またはカチオン原子団を示す。)

スルホコハク酸ジエステル類としては、例えば、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸及びその塩、ラウリルスルホコハク酸及びその塩などが挙げられる。

⑦ α-オレフィンスルホン酸系化合物



…式(7)



…式(8)

(式中、Rはアルキル基、好ましくは炭素数4~20のアルキル基、Xは水素、カチオン原子またはカチオン原子団、mは1~10の整数を示す。nは1~10の整数を示す。)

⑧ ナフタレンスルホン酸縮合物

ナフタレンスルホン酸縮合物としては、例えば、β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物及びその塩などが挙げられる。

【0042】⑨ 上記①~⑧で示される界面活性剤のアルキル基または炭化水素基の水素がフッ素で置換されたフッ素系界面活性剤類

これらの界面活性剤のうち、パーティクル汚染の除去性に優れる点で、好ましくは、アルキルベンゼンスルホン酸系化合物、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸系化合物、スルホコハク酸ジエステル系化合物が用いられる。

【0043】-OSO₃-基を有する界面活性剤として ※

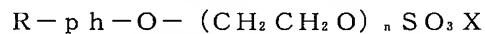


…式(10)

(式中、Rはアルキル基、好ましくは炭素数8~20のアルキル基、Xは水素、カチオン原子またはカチオン原子団、nはエチレンオキサイドの付加モル数、通常1~10、好ましくは2~4の整数を示す。)

アルキルエーテル硫酸エステル系化合物としては、例えば、テトラオキシエチレンラウリルエーテル硫酸エステル及びその塩などが挙げられる。

【0047】⑬ アルキルフェニルエーテル硫酸エステル★



…式(11)

(式中、Rはアルキル基、好ましくは炭素数8~20のアルキル基、Xは水素、カチオン原子またはカチオン原子団、nはエチレンオキサイドの付加モル数、通常1~10、好ましくは2~4の整数を示す。phはフェニル基を示す。)

⑭ 上記①~⑬で示される界面活性剤のアルキル基の水素がフッ素で置換されたフッ素系界面活性剤。-OSO₃-基を有する界面活性剤はパーティクル除去性が優れているが、アルカリ性が強くなると効果が低くなる。タイプによっても異なるので一概には言えないが、pH10~12では -SO₃-基を有する界面活性剤の方が高いパーティクル除去性を示す。

【0049】ノニオン系界面活性剤の中では、ポリエチレングリコール型としてはポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエ

* α-オレフィンスルホン酸系化合物としては、次式

(7) で表される化合物と次式(8) で表される化合物の混合物が挙げられる。

【0041】

【化7】

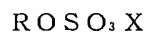
※は、次に示す①~④の化合物が挙げられる。

① アルキル硫酸エステル系化合物

アルキル硫酸エステル系化合物としては、次式(9) で表される化合物が挙げられる。

【0044】

【化8】



…式(9)

(式中、Rはアルキル基、好ましくは炭素数8~20のアルキル基、Xは水素、カチオン原子またはカチオン原子団を示す。)

アルキル硫酸エステル系化合物としては、例えば、ドデシル硫酸エステル及びその塩などが挙げられる。

【0045】② アルキルエーテル硫酸エステル系化合物
アルキルエーテル硫酸エステル系化合物としては、次式(10) で表される化合物が挙げられる。

【0046】

【化9】

…式(10)

★ 系化合物

アルキルフェニルエーテル硫酸エステル系化合物としては、次式(11) で表される化合物、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル系化合物、硫酸化オレフィン系化合物が挙げられる。

【0048】

【化10】

チレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン・ブロックポリマー、ポリオキシエチレン・ポリオキシブチレンブロックポリマーなどが挙げられる。多価アルコール型としてはグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルなどが挙げられる。これらの界面活性剤のうち、汚染除去性に優れ、なおかつ、生分解性が優れる点で、好ましくは、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン・ブロックポリマー、ポリオキシエチレン・ポリオキシブチレンブロックポリマーなどが用いられる。

【0050】本発明に用いるアルカリ性洗浄剤中の界面活性剤の濃度は、洗浄剤に対して通常0.0001~0.5重量%、好ましくは0.0003~0.1重量%である。界面活性剤の濃度が低すぎると界面活性剤によるパーティクル汚染除去性能が十分でなく、逆に濃度は

高すぎてもパーティクル汚染の除去性能に変化がなく、泡立ちが顕著となり洗浄工程に不向きとなったり、また廃液を生分解処理する場合の負荷が増大する場合がある。

【0051】本発明に用いるアルカリ性洗浄剤へ添加する界面活性剤は、塩又は酸、いずれの形態で加してもよい。塩としてはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、第一、第二、もしくは第三アミン塩等を挙げることができる。半導体デバイスやディスプレイデバイス製造工程における基板表面の洗浄においては、金属汚染がトランジスタ性能に悪影響を与えることを考慮すると、使用する界面活性剤においても金属塩を含まない、酸の形態、あるいはアンモニウム塩、モノエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等の形態が好ましい。

【0052】本発明に用いるアルカリ性洗浄剤においては、更にその他の成分を含有していてもよい。他の成分としては、有機硫黄含有化合物（２－メルカプトチアゾリン、２－メルカプトイミダゾリン、２－メルカプトエタノール、チオグリセロール等）、有機窒素含有化合物（ベンゾトリアゾール、３－アミノトリアゾール、N（R）₃（Rは炭素数１～４のアルキル基）、N（ROH）₃（Rは炭素数１～４のアルキル基）、ウレア、チオウレア等）、水溶性ポリマー（ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等）、アルキルアルコール系化合物（ROH（Rは炭素数１～４のアルキル基））などの防食剤、硫酸、塩酸などの酸、ヒドラジンなどの還元剤、水素、アルゴン、窒素などの溶存ガスなどが挙げられる。

【0053】（Ａ－４）アルカリ性洗浄剤の溶媒
本発明に用いるアルカリ性洗浄剤の溶媒としては、水、有機溶媒、またはこれらの混合溶媒が挙げられる。中でも溶媒としては、廃液処理コストの観点から水が好ましい。水としては、通常、脱イオン水、好ましくは超純水が用いられる。水の電気分解によって得られる電解イオン水や、水に水素ガスを溶存させた水素水は、それ自身が水に比べて優れたパーティクルの除去性や付着防止性を持つため、他の溶媒と混ぜたり、単独で溶媒として使用することも好ましい。

【0054】（Ａ－５）アルカリ性洗浄剤のpH
本発明に用いるアルカリ性洗浄剤のpHは、用いるアルカリ性成分と錯化剤等の他の添加剤にもよるが、９以上であることがパーティクルの除去や付着防止の観点から好ましい。pHは９以上であればよいが、一般的には、通常pH９～１２、特にpH９．５～１１．５であることが好ましい。また、本発明の効果をそこねない範囲で、公知のpH調節剤を用いてもよい。pHが高すぎても高いpH値に見合った高い効果が期待出来ないので多量のアルカリが必要になるので経済的に不利であるばかりか、基板表面がエッチングにより損傷する危険性が増

す。

【0055】（Ｂ）工程（２）でのフッ酸による洗浄
本発明の工程（２）に用いるフッ酸含有洗浄剤を用いる基板表面洗浄は、特定のフッ酸含有率を有する洗浄剤を用いて特定の時間以下で基板表面を洗浄する工程である。詳しくは、フッ酸含有率C（重量％）が０．０３～３重量％である洗浄剤を用い、該洗浄剤による基板の洗浄時間t（秒）が４５秒以下であり、且つCとtが $0.25 \leq t C^{1.29} \leq 5$ の関係にあることを特徴とする洗浄工程である。

【0056】（Ｂ－１）工程（２）での $t C^{1.29}$ について

本発明における工程（２）は、洗浄剤中のフッ酸含有率C（重量％）と洗浄時間t（秒）の関係が、 $0.25 \leq t C^{1.29} \leq 5$ で表されることを特徴とする。通常、フッ酸水溶液洗浄においては、用いるフッ酸水溶液中のフッ酸含有率が多すぎるか、又は洗浄時間が長すぎると、エッチング量の増大によって加工寸法変化、シリコン表面の疎水化に起因する汚染（パーティクル汚染、ウォーターマーク）などの問題が生じる。一方でフッ酸含有率が少なすぎるか又は洗浄時間が短すぎると、金属汚染除去性の低下が懸念される。

【0057】本発明者らは、先述した工程（１）のアルカリ性洗浄剤による洗浄工程と組み合わせるフッ酸含有洗浄剤による洗浄工程について鋭意検討した。その結果、特定のフッ酸含有率C（重量％）と特定の洗浄時間t（秒）を個別に規定することに加え、このCとtの両者が特定の関係式、 $0.25 \leq t C^{1.29} \leq 5$ で表される場合に、基板表面における十分な金属汚染の除去と、加工寸法変化などの問題解決が両立出来ることを見だし、本発明を完成させた。この $t C^{1.29}$ で示される値は、 $0.25 \sim 5$ 、好ましくは $0.4 \sim 4$ 、さらに好ましくは $0.6 \sim 3$ である。この値が小さすぎると金属汚染が十分に除去できず、反対に大きすぎるとエッチング量が必要以上に増大してしまい、加工寸法変化、シリコン表面の疎水化に起因する汚染（パーティクル汚染、ウォーターマーク）などの問題が生じ、好ましくない。

【0058】（Ｂ－２）フッ酸含有量
本発明に用いるフッ酸含有洗浄剤中のフッ酸の含有率C（重量％）は、通常 $0.03 \sim 3$ 重量％、好ましくは $0.1 \sim 1$ 重量％、特に好ましくは $0.2 \sim 0.8$ 重量％である。フッ酸の含有率が少なすぎると金属汚染の除去効率が低い。逆に濃度が高すぎても、高濃度に見合った高い効果が期待出来ないばかりか、エッチング速度が早くなりすぎ、エッチング量を一定値以下に制御することが困難となるので好ましくない。

【0059】（Ｂ－３）工程（２）での洗浄時間
本発明の工程（２）における洗浄時間、つまりフッ酸含有洗浄剤による基板の洗浄時間t（秒）は４５秒以下である。洗浄時間t（秒）は、前述のtとCに係る関係式

を満たせば、洗浄剤中のフッ酸含有率C（重量％）により適宜決定すればよい。洗浄時間t（秒）は前述のフッ酸含有率C（重量％）にもよるが、好ましくは20秒以下、さらに好ましくは10秒以下である。洗浄時間t（秒）の下限は、所望の基板清浄度により適宜選択すればよいが、通常1秒以上である。また、この洗浄時間の下限は、洗浄に用いる装置の可動限界等にもよるが、例えば枚葉式洗浄装置を用いる際には、洗浄剤と基板との洗浄時間下限を1秒程度にする事が出来る。前述のフッ酸含有率C（重量％）の範囲内において、洗浄剤中のフッ酸含有率をより高くすれば、より短い洗浄時間で効率的な洗浄が可能となり好ましい。本発明の工程（2）における洗浄時間が長すぎると、費やした時間に見合うだけの汚染除去効果は得られないばかりか、単位時間当たりの基板処理枚数が低下し、さらに枚葉洗浄装置で使

【0060】（B-4）フッ酸含有洗浄剤の溶媒

本発明に用いるフッ酸含有洗浄剤の溶媒としては、水、有機溶媒、またはこれらの混合溶媒が挙げられる。中でも溶媒としては、廃液処理コストの観点から水が好ましい。水としては、通常脱イオン水、好ましくは超純水が用いられるが、水の電気分解によって得られる電解イオン水や、水に水素ガスを溶存させた水素水は、それ自身が水に比べて優れたパーティクルの除去性や付着防止性を持つため、他の溶媒と混ぜたり、単独で溶媒として使用することも好ましい。

【0061】（B-5）フッ酸含有洗浄剤への添加物等
本発明に用いるフッ酸含有洗浄剤においては、更にその他の成分を含有していてもよい。他の成分としては、工程（1）のアルカリ性洗浄剤に用いられるような界面活性剤；塩酸、硫酸、硝酸、酢酸などの酸；アンモニアなどのアルカリ性成分；フッ化アンモニウムなどの緩衝剤；過酸化水素、オゾン、酸素等の酸化剤；ヒドラジンなどの還元剤；有機硫黄含有化合物（2-メルカプトチアゾリン、2-メルカプトイミダゾリン、チオグリセロール等）、有機窒素含有化合物（ベンゾトリアゾール、3-アミノトリアゾール、ウレア、チオウレア等）、水溶性ポリマー（ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等）、アルキルアルコール系化合物などの防食剤、水素、アルゴン、窒素などの溶存ガスなどが挙げられる。

【0062】尚、上述の本発明に用いる洗浄剤（アルカリ性洗浄剤、及びフッ酸含有洗浄剤）の調製方法は、従来公知の方法によればよい。洗浄剤の構成成分（例えば、水酸化アンモニウム、溶媒、必要に応じて錯化剤、界面活性剤等、他の成分）のうち、いずれか2成分、あるいは3成分以上をあらかじめ配合し、その後に残りの成分を混合してもよいし、一度に全部を混合してもよい。

【0063】（C）工程（1）と工程（2）の組み合わせ

上述の工程（1）と工程（2）とを含む本発明の洗浄方法においては、工程（1）を行った後に工程（2）を行うことを特徴とする。この順序で洗浄することにより、短時間で高清浄な基板表面を得ることができる。求められる基板表面の清浄度レベル、基板や基板表面にある材料の種類、洗浄剤への添加剤の種類などによって適宜選択すればよい。工程（1）のアルカリ性洗浄剤は錯化剤を含有しているので、アルカリ性洗浄剤が意図せずして金属不純物を含有していても、錯化剤の作用により、この金属不純物が基板表面へ付着することを防止出来、パーティクル汚染だけでなく、金属汚染をも極めて高度に低減できるので好ましい。

【0064】また工程（1）の後に工程（2）を行うことによって、界面活性剤などに起因した基板上の有機物汚染を極めて高度に低減できるので好ましい。アルカリ性洗浄剤に界面活性剤を添加した場合、界面活性剤と基板表面材料の種類によっては界面活性剤が基板表面に吸着し、極微量残留する場合は懸念されるが、このような汚染は工程（2）で除去可能である。尚、工程（1）と工程（2）の間には、他の基板洗浄工程を行ってもよい。

【0065】（D）その他洗浄条件

本発明に於ける洗浄（アルカリ性洗浄剤またはフッ酸含有洗浄剤による洗浄）は、用いる洗浄剤の液温度を室温で行ってもよいが、洗浄効果を向上させる目的で、加温して行ってもよい。工程（1）のアルカリ性洗浄剤は通常、室温～90℃の範囲で用いられる。また工程（2）のフッ酸含有洗浄剤は通常、室温で用いられるが、40℃程度まで加温してもよい。洗浄剤温度が高すぎるとシリコン酸化膜などのエッチング量が増大し、加工寸法変化などの副作用が生じる。

【0066】また洗浄の際には、物理力による洗浄方法、たとえば洗浄ブラシを用いたスクラブ洗浄などの機械的洗浄、あるいは超音波洗浄と併用させてもよい。特に、後述する枚葉式洗浄装置を用いて工程（1）のアルカリ性洗浄剤による洗浄を行う時に、超音波照射またはブラシスクラブを併用すると、パーティクル汚染の除去性がさらに向上し、洗浄時間の短縮にも繋がるので好ましい。更には水の電気分解によって得られる電解イオン水や、水に水素ガスを溶存させた水素水による洗浄を、本発明の洗浄方法の前及び／または後に組み合わせてもよい。

【0067】（E）洗浄装置等

本発明を用いた洗浄装置は、本発明の洗浄方法、つまり洗浄剤を直接基板に接触させる方法を実施できる洗浄装置であれば、その形態は自由である。洗浄剤の基板への接触方法には、洗浄槽に洗浄剤を満たして基板を浸漬させるディップ式、ノズルから基板上に洗浄液を流しながら基板を高速回転させるスピンドル式、基板に液を噴霧して

洗浄するスプレー式等が挙げられる。このような洗浄を行うための装置としては、カセットに収容された複数枚の基板を同時に洗浄するバッチ式洗浄装置や、1枚の基板をホルダーに装着して洗浄する枚葉式洗浄装置等がある。本発明の洗浄方法は、上記いずれの方法にも適用できるが、短時間でより効率的な汚染除去が出来る点から、スピン式やスプレー式の洗浄装置に適用することが好ましい。具体的には、洗浄時間の短縮、洗浄剤使用量の削減が問題となっている枚葉式洗浄装置に本発明の洗浄方法を適用すると、これらの問題が解消するので好ましい。

【0068】(F) 洗浄対象の基板等

本発明の洗浄方法は、金属汚染やパーティクル汚染が問題となる半導体、ガラス、金属、セラミックス、樹脂、磁性体、超伝導体などの基板表面の洗浄に用いられる。特に、基板表面の高清浄度が要求される半導体デバイス用基板やディスプレイデバイス用基板の洗浄に好適に用いられる。これらの基板、及びその表面に存在する配線や電極等の材料としては、Si、Ge（ゲルマニウム）、GaAs（ガリウム砒素）などの半導体材料；SiO₂、窒化シリコン、hydrogen silsesquioxane (HSQ)、ガラス、酸化アルミニウム、遷移金属酸化物（酸化チタン、酸化タンタル、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウムなど）、(Ba、Sr)TiO₃ (BST)、ポリイミド、有機熱硬化性樹脂などの絶縁材料；W（タングステン）、Cu（銅）、Cr（クロム）、Co（コバルト）、Mo（モリブデン）、Ru（ルテニウム）、Au（金）、Pt（白金）、Ag（銀）、Al（アルミニウム）などの金属またはこれらの合金、シリサイド、窒化物等が挙げられる。

【0069】中でもシリコンなどの半導体材料、窒化シリコン、酸化シリコン、ガラスなどの絶縁材料を、基板表面の一部あるいは全面に有する半導体デバイス用基板においては、通常パーティクル汚染と共に、金属汚染の低減が非常に強く求められているので、本発明の洗浄方法が好適に用いられる。

【0070】

【実施例】以下に実施例を示して、本発明の具体的態様を説明する。本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。

（汚染されたシリコンウェーハの作製等）4または6インチシリコンウェーハを、金属イオン（Fe、Al、Cu、Zn）を含有したAPM洗浄剤に浸漬した。このAPM洗浄剤は、29重量%のアンモニア水、31重量%の過酸化水素水、及び水を、容量比1：1：5の割合で混合したものに、金属イオン含有水溶液を添加して、Feを20ppb、Alを1ppb、Cuを1ppm、そしてZnを200ppb含有する金属イオン含有APM洗浄剤を調整した。浸漬後のシリコンウェーハを超純水で10分間水洗し、窒素ブローまたはスピン乾燥機によ

り乾燥し、金属で汚染されたシリコンウェーハを作成した。このシリコンウェーハ上にある金属（Fe、Al、Cu、Zn）の分析は、汚染されたシリコンウェーハ及び洗浄後のシリコンウェーハ共に同じ方法で行った。その方法は、ウェーハ表面に、0.1重量%のフッ酸と1重量%の過酸化水素を含む水溶液を接触させて回収した。そして誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）を用いて回収した金属量を測定し、基板表面濃度（atoms/cm²）に換算し、分析結果とした。更に、これら金属の濃度を全て合計した値を「全金属濃度（atoms/cm²）」とした。汚染されたシリコンウェーハの分析結果を表1-1、および表1-2に示す。

【0071】<実施例1>

「2ステップ洗浄による金属汚染洗浄性の評価」金属で汚染されたシリコンウェーハを、枚葉式洗浄装置を用いて、表1-1に示す工程（1）、工程（2）の2ステップ洗浄方法により金属汚染洗浄を行った。工程（1）と工程（2）の順番についても表中に記載した。すなわち、工程（1）の後に工程（2）を行う場合を、「1→2」と記した。以下、全ての表において同様である。工程（1）ではAPM1洗浄剤（29重量%アンモニア水と31重量%過酸化水素水と水を容量比1：2：80で混合した水溶液）に、表1-1に示す錯化剤を加え、洗浄剤を調整したものを使用した。尚、これら工程（1）で使用する洗浄剤のpHは、約10であった。枚葉式洗浄装置におけるシリコンウェーハ回転数は1000rpm、洗浄剤流量は1リットル/分とし、洗浄時間は30秒、液温度は80℃とした。工程（2）では、表1-1に示すフッ酸含有率のフッ酸水溶液を使用した。枚葉式洗浄装置におけるシリコンウェーハ回転数は600rpm、洗浄液流量は1リットル/分とし、表1-1に示す洗浄時間で洗浄を行い、液温度は室温で行った。この2ステップ洗浄の結果を表1-1に示す。

【0072】<比較例1、2>工程（1）は行わず、また工程（2）の洗浄剤としてHPM洗浄剤（35重量%塩酸、31重量%過酸化水素水、及び水を容量比1：1：80で混合した水溶液）を使用し、液温度を60℃、洗浄時間を表1-1に示す時間とした以外は、実施例1と同様に洗浄を行った。結果を表1-1に示す。

<比較例53>工程（2）は行わずに、また工程（1）の洗浄剤として実施例71と同様のAPM1洗浄剤を錯化剤を含有させずに使用した以外は、実施例1と同様に洗浄を行った。結果を表1-1に示す。

<比較例4>工程（1）の洗浄剤として実施例1と同様のAPM1洗浄剤を錯化剤を含有させずに使用し、工程（2）の洗浄剤として比較例1と同様なHPM洗浄液を使用し、液温度60℃、洗浄時間を表1-1に示す時間とした以外は、実施例1と同様に洗浄を行った。結果を表1-1に示す。

【0073】<実施例2>工程（1）では洗浄時間を6

0秒、液温度を50℃とし、また工程(2)では洗浄剤として表1-1に示すフッ酸含有率のフッ酸水溶液、洗浄時間で、液温度を室温で行った以外は、実施例1と同様に洗浄を行った。結果を表1-1に示す。

【0074】

【表1】

	工程順序	工程 (1)			工程 (2)			金属濃度 (× 1 0 ¹⁰ atoms/cm ²)					
		洗浄剤 種類	錯化剤		洗浄剤 種類	フッ酸含有率C (重量%)	時間 t (秒)	t C ^{1.29}	Fe	Al	Cu	Zn	全金属
			種類	濃度 (ppm)									
実施例 1	1→2	APM1	EDDHA	36	フッ酸	0.2	5	0.63	1.9	<3.0	<1.0	<0.5	6.4
実施例 2	1→2	APM1	EDDHA	36	フッ酸	0.5	7	2.86	<0.5	<3.0	1.4	<0.5	5.4
比較例 1	2	—	—	—	HPM	—	30	—	18.8	5.0	5.4	1.6	30.8
比較例 2	2	—	—	—	HPM	—	5	—	60.8	10.5	8.0	2.4	81.7
比較例 3	1	APM1	—	—	—	—	—	—	11500.0	74.2	1.5	964.0	12539.7
比較例 4	1→2	APM1	—	—	HPM	—	30	—	7.7	6.6	7.2	1.3	22.8
洗浄前 (金属で汚染されたシリコンウェーハ)									1000~3000	400~600	3000~5000	4000~6000	8400~14600

【0075】<実施例3~7、比較例5、6>工程

(1)では洗浄剤としてAPM2洗浄剤(29重量%アンモニア水と31重量%過酸化水素水と水を容量比1:2:40で混合した水溶液)や、これに表1-2に示す錯化剤や界面活性剤を加えたものを使用し、液温度を8

21

0℃にした。工程（１）で用いた洗浄剤のpHは、約10.5であった。そして前述した以外は、実施例（１）での工程（１）と同様に行った。また工程（２）では、洗浄剤として表１－２に示すフッ酸含有率のフッ酸水溶液を使用し、洗浄時間及び工程順序を、同様に表１－２に示す通りとした以外は、実施例１と同様に洗浄を行った。結果を表１－２に示す。

【0076】

【表２】

10

20

30

40

22

表1-2

	工程順序	工程 (1)				工程 (2)				各金属濃度 (×10 ¹⁰ atoms/cm ²)					
		洗浄剤 種類	錯化剤		界面活性剤		洗浄剤 種類	フッ酸含有率C (重量%)	時間 t (秒)	t C ^{1.29}	Fe	Al	Cu	Zn	全金属
			種類	濃度 (ppm)	種類	濃度 (ppm)									
実施例3	1→2	APM2	EDDHA	70	—	—	フッ酸	0.2	5	0.63	<0.1	1.2	<0.2	<0.3	1.8
実施例4	1→2	APM2	EDDHA	70	—	—	フッ酸	0.5	7	2.86	<0.1	<0.5	<0.2	<0.3	<1.1
実施例5	1→2	APM2	EDTA	70	—	—	フッ酸	0.5	7	2.86	<0.1	<0.5	<0.2	<0.3	<1.1
実施例6	1→2	APM2	NTPO	70	—	—	フッ酸	0.5	7	2.86	<0.1	<0.5	<0.2	<0.3	<1.1
実施例7	1→2	APM2	RDDHA	70	C ₁₂ H ₂₅ O (C ₂ H ₅ O) ₁₁ H	70	フッ酸	0.5	7	2.86	<0.1	<0.5	<0.2	<0.3	<1.1
比較例5	1→2	APM2	—	—	—	—	フッ酸	0.2	5	0.63	2.9	0.9	<0.2	<0.3	4.3
比較例6	1→2	APM2	EDDHA	70	—	—	フッ酸	0.01	7	0.02	9.9	4.6	<0.2	<0.3	15.0
洗浄前 (金属で汚染されたシリコンウェーハ)											1000~2000	100~300	10000~20000	5000~9000	16100~31300

【0077】表１－１、及び表１－２に示したように、錯化剤含有アルカリ性洗浄剤により洗浄を行う工程（１）と、フッ酸水溶液により洗浄を行う工程（２）とを組み合わせた本発明では、明らかにシリコンウェーハ表

面の全金属濃度が少なく、金属汚染の洗浄性が優れていることが判る。また従来から使用されているHPM洗浄、APM洗浄またはこれらを組み合わせた洗浄方法（RCA洗浄）と比較しても、本発明の洗浄方法は金属汚染洗浄性能に優れていることがわかる。

【0078】＜実施例8～12、比較例7＞

「パーティクル汚染洗浄性の評価」基板上の6インチの円内に、粒径0.13 μ m以上のSi₃N₄粒子（パーティクル）が1000～3000個付着したシリコンウェーハを、枚葉式洗浄装置を用いて、表2に示す通りの工程（1）、工程（2）の2ステップで洗浄し、パーティクルの洗浄を行った。工程（1）ではAPM2洗浄剤に錯化剤を加えたものや、更にこれに表2に示す界面活性剤を加えて調整した洗浄剤を用いて洗浄を行った。枚葉式洗浄装置におけるシリコンウェーハ回転数は1000rpm、洗浄液量は1リットル/分とし、洗浄時間は60秒、液温度は室温とし、基板に対して超音波照射を行いつつ洗浄した。また、この工程（1）で用いた洗浄剤のpHは、約10.3であった。工程（2）の洗浄剤には、表2に示すフッ酸含有率のフッ酸水溶液を使用した。枚葉式洗浄装置におけるシリコンウェーハ回転数は1000rpm、洗浄液量は1リットル/分とし、洗浄時間は表2に示す通りとし、液温度は室温で行った。そして工程（1）と工程（2）の順序を、表2に示す通りとした。洗浄後に得られた洗浄済みシリコンウェーハ表面に残留するパーティクル数の測定から求めた除去率より、汚染粒子除去率を次の5段階で評価した。即ち、除去率80%以上を除去性AAAとし、60%以上80%未満をAA、40%以上60%未満をA、20%以上40%未満をB、20%未満をCとした。結果を表2に示す。

【0079】＜比較例8＞工程（2）の洗浄剤として比較例1と同様なHPM洗浄剤を使用し、液温度を60℃、洗浄時間を表2に示す時間とした以外は実施例8と同様に洗浄を行った。結果を表2に示す。

【0080】

【表3】

表2

	工程順序	工程 (1)				工程 (2)				パーティクルの除去率		
		洗浄剤 種類	錯化剤		界面活性剤		洗浄剤 種類	フッ酸含有率C (重量%)	時間 t (秒)		t C ^{1.25}	
			種類	濃度 (ppm)	種類	濃度 (ppm)						
実施例 8	1→2	APM2	EDDHA	70		無し	—	フッ酸	0.5	7	2.86	B
実施例 9	1→2	APM2	EDDHA	70		C ₁₂ H ₂₅ O (C ₂ H ₄ O) ₁₁ H	70	フッ酸	0.5	7	2.86	AA
実施例 10	1→2	APM2	EDDHA	70		C ₁₂ H ₂₅ O (C ₂ H ₄ O) ₁₃ H	70	フッ酸	0.5	7	2.86	A
実施例 11	1→2	APM2	EDDHA	70		C ₁₂ H ₂₅ -C ₆ H ₄ -SO ₃ H	70	フッ酸	0.5	7	2.86	AA
実施例 12	1→2	APM2	EDDHA	70		C ₁₈ H ₃₅ O (C ₂ H ₄ O) ₃₀ H	70	フッ酸	0.5	7	2.86	A
比較例 7	1→2	APM2	—	—		—	—	フッ酸	0.5	7	2.86	C
比較例 8	1→2	APM2	—	—		—	—	HPM	—	30	—	B
洗浄前 (Si3N4粒子で汚染されたシリコンウェーハ)												1000~3000

【0081】表2に示したように、従来から使用されているAPM洗浄、HPM洗浄を組み合わせたRCA洗浄方法と比較して、本発明の洗浄方法は、明らかにパーティクル汚染洗浄性能に優れていることがわかる。

【0082】＜実施例13及び比較例9＞

「洗浄後のシリコンウェーハ加工寸法変化の評価」枚葉式洗浄装置を用いて、酸化膜付きの4インチシリコンウェーハに対して表3に示すフッ酸含有率のフッ酸水溶液を使用し洗浄を行い、シリコンウェーハの加工寸法変化を評価した。枚葉式洗浄装置におけるシリコンウェーハ回転数は600rpm、洗浄液流量は1リットル/分、液温度は室温とし、洗浄時間は表3に示す通りとした。ウェーハ表面のエッチング量（エッチングされた膜厚）*

*が10(Å)を越えた場合を「不良」とし、10(Å)以下の場合を「良」とした。

（洗浄後のシリコンウェーハ表面状態の観察）洗浄後のシリコンウェーハ表面に、水を1ml滴下し、表面の状態を観察した。結果を表3に示す。

【0083】

【表4】

表3

	工程(2)				エッチング	表面状態
	洗浄剤 種類	フッ酸含有率C (重量%)	時間 t (秒)	$t C^{1.29}$		
実施例13	フッ酸	0.5	5	2.04	良	全面親水
比較例9	フッ酸	0.5	32	13.09	不良	全面疎水

【0084】表3に示したように、フッ酸含有率Cと、このフッ酸含有洗浄液による洗浄時間tからなる式、 $t C^{1.29}$ が5以下である本発明では、明らかにエッチングが良好で、更にシリコンウェーハ表面が親水性を保持しているのも、酸化膜が過度にエッチングされず加工寸法変化が少なく好適であることがわかる。以上の結果から明らかなように、本発明の洗浄方法では、従来の洗浄方法（比較例）に比べて極めて短時間で、基板表面の金属汚染とパーティクル汚染を共に除去でき、加えて、エッチングによる加工寸法変化などの副作用が殆ど無いとい*

※う優れた効果を有する。

20 【0085】

【発明の効果】本発明の洗浄方法によれば、洗浄対象であるシリコンウェーハ等の半導体基板を洗浄する際に、基板に対する加工寸法変化等の問題を極めて低く抑え、極めて短時間で、基板表面の金属汚染とパーティクル汚染の双方を効果的に除去出来る。よって半導体デバイスやディスプレイデバイスなどの製造工程における汚染洗浄などの表面処理方法として用いた際、工業的に非常に有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H088 FA30 HA01 KA30 MA20
2H090 JA00 JB00 JB02 JC19 JD01
JD08
3B201 AA02 AA03 BA02 BB82 BB92
BB93 BB96 CC01 CC12 CC13